PHOTOCHEMIE DER

1,2,3 – THIADIAZOL – 1,1,3 – TRIOXIDE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Georg Trickes
aus Lörrach

1978

38 72

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536516_0084

PHOTOCHEMIE DER

1,2,3 – THIADIAZOL – 1,1,3 – TRIOXIDE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Georg Trickes
aus Lörrach

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Januar 1978

Dekan:	Prof. Dr. Werner Zeil
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Ernst Bayer

Meinen Eltern

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Herbert Meier danke ich für sein stetes Interesse, die vielen fachlichen Ratschläge und seine großzügige Förderung dieser Arbeit sehr herzlich.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich diese Arbeit ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und bis jetzt noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Georg Michels

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

1) H. Meier, G. Trickes und H.P. Braun,
Tetrahedron Letters 1976, 171
(Abschnitt 5.1.)

2) G. Trickes, H.P. Braun und H. Meier,
Liebigs Ann. Chem. 1977, 1347
(Abschnitte 5.1. und 5.2.)

3) G. Trickes, U. Plücken und H. Meier,
Z. Naturforsch. 32 b, 956 (1977)
(Abschnitt 5.3.)

4) G. Trickes und H. Meier,
Angew. Chem. 89, 562 (1977)
(Abschnitt 6.2.)

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.	Azoloxide - bisher bekannte Strukturen und prinzipielle Synthesewege	1
1.2.	Photochemie der Azoloxide	3
1.3.	Strukturmöglichkeiten der 1,2,3-Thiadiazoloxide und ihre Photochemie	5
2.	Synthese der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide	7
2.1.	1,2,3-Thiadiazole	7
2.2.	1,2,3-Thiadiazolmonoxide	8
2.3.	1,2,3-Thiadiazoldioxide	9
2.4.	1,2,3-Thiadiazoltrioxide	11
3.	Spektroskopische Charakterisierung der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide	12
3.1.	UV-Spektren	12
3.2.	IR-Spektren	13
3.3.	^{1}H-NMR-Spektren	16
3.4.	^{13}C-NMR-Spektren	19
3.5.	Massenspektren	22
4.	Oxidation von 1,3,4- und 1,2,5-Thiadiazolen	26
4.1.	Oxidation des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols	26
4.2.	Oxidation des 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxids	29

5. Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 32

5.1. Präparative Photolyse 32
5.2. Aufklärung der Zwischenprodukte 34
5.3. ^{13}C-NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs
5.4. Mechanistische Überlegungen 42

6. Isomerisierung der Nitriloxide zu Isocyanaten 48

6.1. Thermische Umlagerung 48
6.2. Katalysierte Umlagerung 49

7. Zusammenfassung 52

8. Experimenteller Teil 57

8.1. Allgemeines 57
8.2. Darstellung der 1,2,3-Thiadiazole und ihrer 1,1,3-Trioxide 58
8.3. Oxidation des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols und des 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxids 63
8.3.1. Oxidation des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols 63
8.3.2. Oxidation des 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxids 64
8.4. Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 65
8.5. Isomerisierung der Nitriloxide zu Isocyanaten 68

9. Literatur 71

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1. Azoloxide - bisher bekannte Strukturen und prinzipielle Synthesewege

Die Anfänge der N-Oxid-Chemie reichen zurück bis zur zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Zu den ersten Vertretern der heteroaromatischen N-Oxide gehört das von Meisenheimer durch Persäure-Oxidation aus Pyridin dargestellte Pyridin-1-oxid[1]. Viele N-Oxide wurden infolge Fehlens geeigneter Untersuchungsmethoden nicht als solche erkannt oder strukturell unzureichend charakterisiert. Erst mit Hilfe moderner physikalischer Methoden wie Dipolmomentsmessungen, UV-, IR-, ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, Massen-, ESCA- und Photoelektronenspektroskopie und durch Röntgenstrukturanalysen konnten sichere Strukturentscheidungen getroffen werden.
Die Synthesebeispiele fünfgliedriger, heteroaromatischer N-Oxide sind sehr zahlreich. Sie lassen sich aber großenteils auf drei prinzipielle Synthesewege zurückführen[2]:

A: Direkte N-Oxidation der entsprechenden heterocyclischen Base (am gebräuchlichsten sind Percarbonsäuren)

B: Bildung des die N-Oxid-Gruppe tragenden Ringes durch eine Cyclisierungsreaktion. Als Vorstufen dienen

1. Hydroxylaminderivate
2. Nitrosoverbindungen
3. Nitroverbindungen

C: Umwandlung eines cyclischen N-Oxides unter Erhalt der N-Oxidfunktion

Tabelle 1: Auswahl einiger bekannter fünfgliedriger, heteroaromatischer N-Oxide[2]

Azole	Bekannte N-Oxide	Syntheseweg
Pyrrol	5 H-Pyrrol-1-oxid	B 1
Pyrazol	Pyrazol-2-oxid	A
	4 H-Pyrazol-1-oxid	B 1
	4 H-Pyrazol-1,2-dioxid	B 1
	5 H-Pyrazol-1-oxid	B 1
	5 H-Pyrazol-2-oxid	B 1
	5 H-Pyrazol-1,2-dioxid	B 1
Imidazol	Imidazol-1-oxid	B 2
1,2,3-Triazol	1,2,3-Triazol-1-oxid	B 1
1,2,4-Triazol	1,2,4-Triazol-4-oxid	B 1
1,2,3,4-Tetrazol	1,2,3,4-Tetrazol-1-oxid	
Oxazol	Oxazol-3-oxid	B 1
Isoxazol	——	
1,2,3-Oxadiazol	1,2,3-Oxadiazol-3-oxid	

Azole	Bekannte N-Oxide	Syntheseweg
1,2,4-Oxadiazol	1,2,4-Oxadiazol-4-oxid	
1,2,5-Oxadiazol	1,2,5-Oxadiazol-2-oxid	B 2
Thiazol	Thiazol-3-oxid	A, B 1
Isothiazol	———	
1,2,3-Thiadiazol	1,2,3-Thiadiazol-2-oxid	
	1,2,3-Thiadiazol-3-oxid	A
	1,2,3-Thiadiazol-1,3-dioxid	A
	1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxid	A
1,3,4-Thiadiazol	1,3,4-Thiadiazol-3-oxid	A
1,2,5-Thiadiazol	1,2,5-Thiadiazol-1,1-dioxid	
	1,2,5-Thiadiazol-1,1,2,5-tetroxid	A

1.2. Photochemie der Azoloxide

Das photochemische Verhalten fünfgliedriger, heteroaromatischer N-Oxide ist im Gegensatz zu höhergliedrigen, cyclischen N-Oxiden auf einige wenige Beispiele beschränkt. Die Mehrzahl dieser Reaktionen betrifft unmittelbar die Stickstoff-Sauerstoff-Bindung. Neben der für heteroaromatische N-Oxide typischen Desoxigenierung[3-5] führt die Einwirkung des Lichtes

zu Umlagerungen, wobei man drei Arten unterscheidet:

A: Isomerisierung des Ringgerüstes[4,6] unter Erhalt der N-Oxid-Funktion

B: Spaltung der Sauerstoff-Stickstoff-Bindung und Wanderung des Sauerstoffs zu einem benachbarten Stickstoffatom[3-5] Bei diesem Reaktionstyp wird die Analogie zu Azoxyverbindungen[7-10] deutlich, deren photochemisches Verhalten in der Bildung von teilweise stabilen, isolierbaren Oxadiaziridinen besteht. Die durch Licht induzierte Sauerstoffwanderung heteroaromatischer N-Oxide wird ebenfalls über eine bicyclische Oxadiaziridinstufe formuliert, jedoch ist die Isolierung eines solchen Systems bisher noch nicht gelungen.

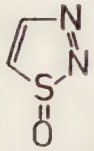
C: Eine Sauerstoffwanderung besonderer Art stellt die Ringerweiterungsreaktion dar, bei der der exocyclische N-Oxid-Sauerstoff zur Bildung eines Sechsringes[11,12] miteinbezogen wird.

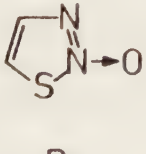
Die Abspaltung des N-Oxid-Sauerstoffs führt zum Desoxigenierungsprodukt, das seinerseits Folgereaktionen eingehen kann. Erfolgt die Sauerstoffabspaltung zusammen mit N_2 oder als N_2O, so entstehen ringoffene Produkte[13].

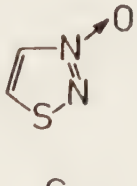
1.3. Strukturmöglichkeiten der 1,2,3-Thiadiazoloxide und ihre Photochemie

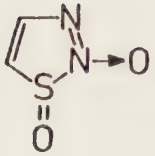
Die Anzahl möglicher Strukturen beim Vorhandensein mehrerer oxidierbarer Heteroatome steigt rasch an. So sind beim 1,2,3-Thiadiazol mit einem Schwefel und zwei Stickstoffatomen bereits elf verschiedene oxidierte Formen denkbar: drei Monoxide (A-C), vier Dioxide (D-G), drei Trioxide (H-K) und ein Tetroxid (L) (s. Schema 1). Davon ist lediglich G[14] bisher in der Literatur beschrieben. Die Oxide B,C,E und I sind Gegenstand der Dissertation von H.P. Braun[15] und werden in dieser Arbeit aufgegriffen.

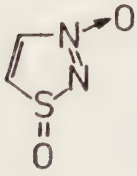
Schema 1

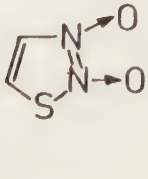

A

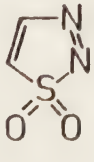

B

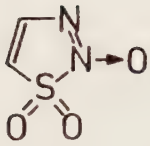

C


D

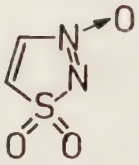

E


F

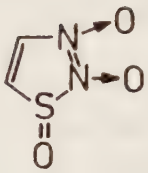

G



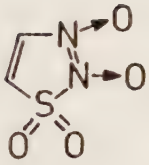
H



I



K



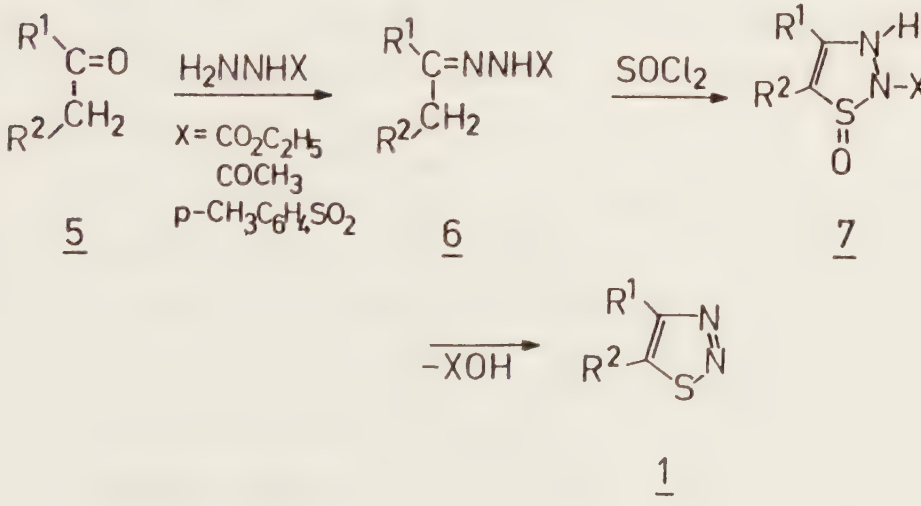
L

Das photochemische Verhalten der 1,2,3-Thiadiazoloxide mit Ausnahme des Dioxids G unterscheidet sich grundlegend von dem des nicht oxidierten Grundgerüstes. Die Photolyse bewirkt bei den 1,2,3-Thiadiazolen[16,17] die Cycloeliminierung zu dem energiearmen N_2 und einem energiereichen Fragment, das sich in Folgereaktionen stabilisiert. Bei den Monoxiden B und C ist diese Fragmentierung durch die semipolare Bindung des Stickstoffs zum Sauerstoff blockiert. Infolgedessen beobachtet man beim 1,2,3-Thiadiazol-3-oxid keine Ringöffnung, sondern die irreversible Isomerisierung zum 1,2,3-Thiadiazol-2-oxid[4]. Das 2-Oxid-System erweist sich als photochemisch stabil. Dioxide vom Typ G fragmentieren thermisch und photochemisch unter Stickstoff- und Schwefeldioxid-Abspaltung[14]. Gegenstand dieser Arbeit ist die Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide I. Trotz N-Oxid-Struktur ist die Ringfragmentierung bei I nicht blockiert wie in B oder C, wenn-auch eine direkte N_2O-Eliminierung nicht zu beobachten ist[15].

2. SYNTHESE DER 1,2,3-THIADIAZOL-1,1,3-TRIOXIDE

2.1. 1,2,3-Thiadiazole

Als Vorstufe für die Synthesen der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4 dienen die 1,2,3-Thiadiazole 1. In der Literatur sind für deren Darstellung verschiedene Synthesewege[18-22] beschrieben, wovon die Methode nach Hurd und Mori[21] die eleganteste Art darstellt: Bei den aus den Ketonen 5 gewonnenen Hydrazonen 6 erfolgt ein Ringschluß zu den in einigen Fällen isolierbaren 2,3-Dihydro-1,2,3-thiadiazol-1-oxiden 7, die sich unter XOH-Abspaltung zu den aromatischen 1,2,3-Thiadiazolen 1 stabilisieren.



5 6 7

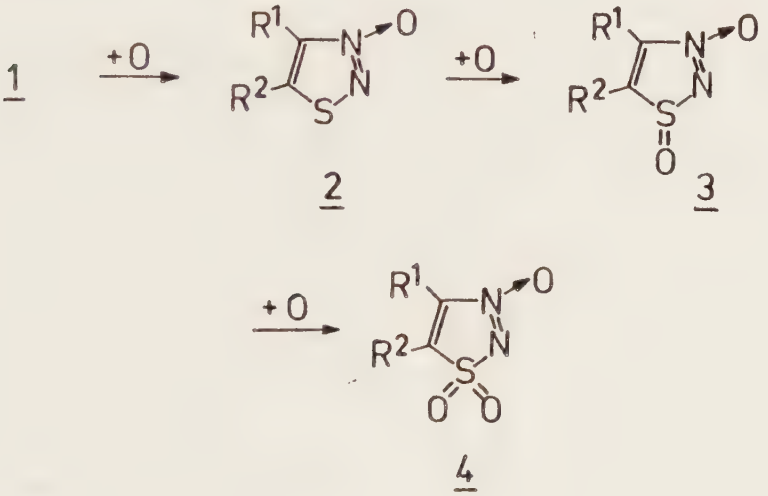
1

Nach dieser Methode werden die Thiadiazole 1b und 1c hergestellt. Bei entsprechender Substitution der Phenylringe im Desoxybenzoin 5c ($C_6H_5COCH_2C_6H_5$) erhält man nach diesem Verfahren die Thiadiazole 1d und 1e (s. Tabelle 2).

2,2. 1,2,3-Thiadiazolmonoxide

Die Oxidation der 1,2,3-Thiadiazole 1 mit Persäuren[2,23] wie m-Chlorperbenzoesäure, Peressigsäure oder Trifluorperessigsäure führt unter Ringerhalt zur N- und S-Oxid-Bildung. Mit äquimolaren Mengen Percarbonsäuren erhält man in einer Gleichgewichtsreaktion die Monoxide 2[24]. Grundsätzlich sind drei Monoxide denkbar: A, B, C (s. Schema 1). Das Fehlen der charakteristischen SO-Schwingungsbande und die Anwesenheit der intensiven NO-Bande im IR-Spektrum schließen die Struktur A aus. Die spektroskopischen Daten der Monoxide 2 erlauben keine ganz eindeutige Unterscheidung zwischen der 2-Oxid- (B) und 3-Oxid-Struktur C. Eine qualitative Überlegung zeigt, daß bei den 1,2,3-Thiadiazolen 1 der dem Schwefel benachbarte Stickstoff N-2 eine höhere Elektronendichte hat als N-3 (vgl. Elektronendichte im Thiophen). Gestützt wird diese Annahme durch MO-Berechnungen[25] des 1,2,3-Thiadiazols. Aufgrund dieses Sachverhalts wurde bei der Zuordnung der Monoxide zunächst der Struktur B der Vorzug gegeben[24]. Das Problem der Sauerstoffanlagerung konnte dann durch eine Röntgenstrukturanalyse gelöst werden. Wie das Beispiel des 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazolmonoxids 2a zeigt[26], ist der Sauerstoff am Stickstoff N-3 ge-

bunden. Unter Berücksichtigung der Übertragbarkeit dieses Ergebnisses ist für die Monoxide 2b-e die 3-Oxidstruktur richtig.



2.3. 1,2,3-Thiadiazoldioxide

Bei der Oxidation der 1,2,3-Thiadiazole 1 mit Persäuren zu den 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxiden 4 wird die Dioxidstufe 3[27] durchlaufen. Von den vier denkbaren Strukturen D-G sind aufgrund der vorhandenen SO-Schwingungsbande im IR-Spektrum die Dioxide F und G auszuschließen. Eine Unterscheidung zwischen D und E ist letztendlich wiederum nur mit der Röntgenstrukturanalyse möglich. Mit der berechtigten Annahme, daß bei der Weiteroxidation der 3-Oxide 2 der Sauerstoff seine Position am Stickstoff N-3 beibehält, resultiert für 3 die Struktur der 1,3-Dioxide (E).

Tabelle 2: Zusammenstellung der synthetisierten 1,2,3-Thiadiazole 1 und der durch Peressigsäure-Oxidation erhaltenen 3-Oxide 2, der 1,3-Dioxide 3 und 1,1,3-Trioxide 4

R^1 (C-4)	R^2 (C-5)	Verb.	Fp (°C)	Ausb. %	Lit.
C_6H_5	H	1a	78	81	21
		2a	12o	23	24
H	C_6H_5	1b	53	62	19
		2b	114	36	24
		4b	15o	19	15
C_6H_5	C_6H_5	1c	93	69	21
		2c	135	31	24
		3c	167	2	15
		4c	146	36	24
p-$CH_3OC_6H_4$	o-$CH_3OC_6H_4$	1d	126	89	d.A.
		4d	139	36	d.A.
p-$CH_3OC_6H_4$	o-$CH_3C_6H_4$	1e	94	94	d.A.
		3e	164	1	d.A.
		4e	134	3o	d.A.

2.4. 1,2,3-Thiadiazoltrioxide

Die Oxidation der 1,2,3-Thiadiazole 1b-e mit überschüssiger Peressigsäure führt zu den Trioxiden 4b-e[24,27]. Die Anwesenheit der SO_2-Doppelbande im IR-Spektrum schließt Struktur K aus. Für die Festlegung auf die 1,1,3-Trioxide I gelten die gleichen Gründe wie bei den 1,3-Dioxiden 3. Als weiteres Argument für die 1,1,3-Trioxidstruktur kann deren photolytische Fragmentierung angeführt werden (s. Kap. 5). Die Oxidation des 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazols 1a bleibt auf der Stufe des 3-Oxids 2a stehen. Trotz Verschärfung der Oxidationsbedingungen (Trifluorperessigsäure bei 80°C) konnte keine Weiteroxidation beobachtet werden.

3. SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER 1,2,3-THIADIAZOL-1,1,3-TRIOXIDE

3.1. UV-Spektren

In den UV-Spektren der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4d und e beobachtet man intensive, symmetrieerlaubte π,π^*-Übergänge. Jedoch sind die Spektren wenig strukturiert und die Maxima breit.

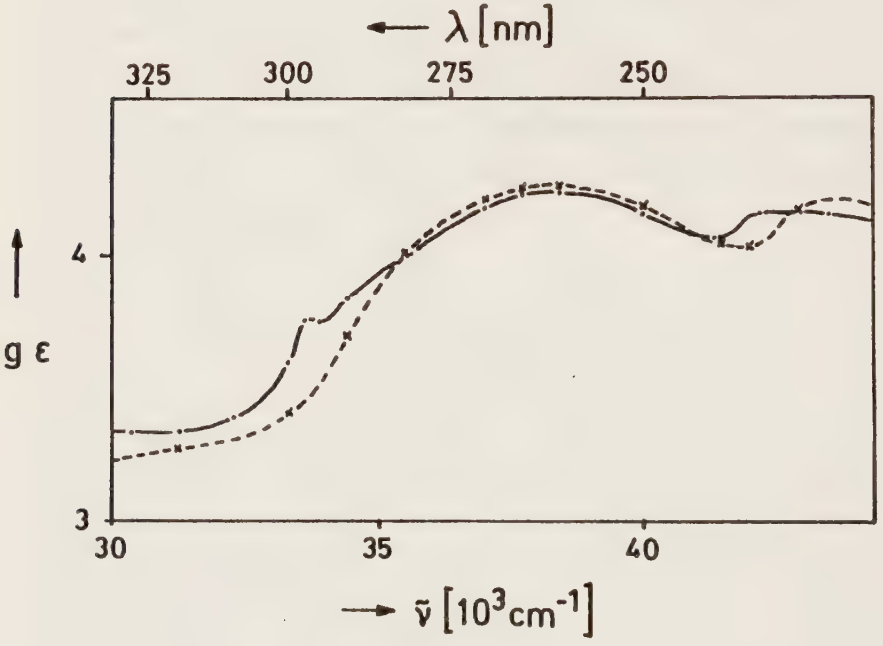


Abb. 1: UV-Spektren der 1,1,3-Trioxide 4d (·—·) und 4e (-×--×-) in Cyclohexan

Arylsubstituierte 1,2,3-Thiadiazole liefern zwei $\pi\pi^*$-Übergänge, von denen das erste Maximum im Bereich um 3oo nm und das zweite um 25o nm liegt[28]. Auffallend ist bei den 1,1,3-Trioxiden 4 der sich bis ins sichtbare Gebiet erstreckende Absorptionsbereich. Die Absorptionen sind gegenüber den 1,2,3-Thiadiazolen hyperchrom und bathochrom verschoben. Dies entspricht der Erfahrung, daß eine SO- bzw. SO_2-Gruppe, sobald sie mit einem ungesättigten System in Konjugation tritt, die langwelligsten Absorptionen bathochrom und hyperchrom verschiebt[29,3o]. Tatsächlich erscheinen bei den 1,1,3-Trioxiden 4d und e die zweiten Maxima um 26o nm.

3.2. IR-Spektren

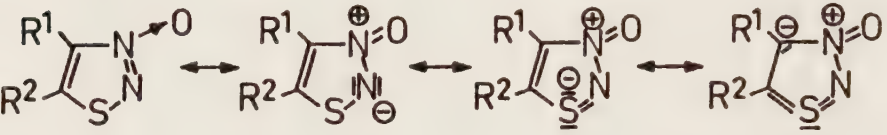
In Tabelle 3 sind die charakteristischen IR-Frequenzen der 1,2,3-Thiadiazole 1a-e, der 3-Oxide 2a-c, der 1,3-Dioxide 3c,e und der 1,1,3-Trioxide 4b-e zusammengefaßt.
Die 1,2,3-Thiadiazole 1 sind vor allem durch die Absorptionen im Bereich von 16oo - 14oo cm^{-1} gekennzeichnet, die Streckschwingungen des aromatischen und heteroaromatischen Ringgerüstes entsprechen. In den 3-Oxiden 2 tritt zusätzlich die sehr intensive N-O-Valenzschwingungsbande bei 1363 bis 1395 cm^{-1} auf. Ihre hohe Intensität ist eine Folge der Polarität der N-O-Bindung, die während der Absorption zu einer starken Veränderung des Dipolmoments führt. Vergleicht man die gefundene N-O-Frequenz mit denen aliphatischer Aminoxide (95o-7o cm^{-1}) oder der des Pyridin-1-oxids (1265 cm^{-1}), so fällt die

1a-e, 2a-c, 3c,e und 4b-e (cm^{-1})

Verb.	C-H-Valenz-schwingung	C=X- und Ringschwingungen im aromatischen und heteroarom. Ring	N-O-Valenz-Schwingung	S-O-bzw. SO_2-Valenzschw.	Lit.
1a	3100	1465/1450	--	--	15
1b	3080	1575/1465/1450	--	--	15
1c	3080	1578/1500/1465/1450/1440	--	--	15
1d	3070	1665/1600/1540/1512/1490/1460/1440	--	--	d.A.
1e	3050	1658/1580/1530/1492/1470/1438	--	--	d.A.
2a	3110	1490/1450	1363	--	15
2b	3080	1554/1490/1449	1390	--	15
2c	3070	1610/1580/1565/1500/1487/1450	1395	--	15
3c	3020	1650/1590/1563/1473/1440	1473	1105	15
3e	3070	1673/1569/1510/1478/1450	1478	1105	d.A.
4b	3090	1625/1588/1570/1504/1447	1504	1358/1163	15
4c	3080	1675/1600/1580/1520/1490/1450	1520	1360/1175	15
4d	3060	1665/1602/1579/1515/1495/1458/1440	1515	1360/1165	d.A.
4e	3040	1665/1606/1570/1528/1513/1480/1458	1513	1345/1163	d.A.

Verb.	Charakteristische Banden bei 133o - 122o	94o - 83o	C-H-"wagging"-Schwingung	Lit.
1a	1275/1224	937/893	79o/766/694/685	15
1b	1283/1248	877/851	769/742/691	15
1c	129o/1255/1245	929/911	77o/758/714/696/678	15
1d	134o/13o2/1288/1254	92o/844/826	798/788/758/71o/67o	d.A.
1e	1333/13o1/1285/1265/1251	918/874/836	797/786/755/739/722/7o4	d.A.
2a	1323/124o	87o/833	785/778/767/697	15
2b	1325/127o/1232	858/832	768/742/692	15
2c	1333/1313/1283	921/874	775/757/717/698/693/68o	15
3c	13co/1256	922/9o9	772/742/73o/696/688	15
3e	13o2/126o	911/847/815	774/747/738/7o5	d.A.
4b	1292/1279/1255	839/82o	775/767/687	15
4c	131o/1282	946/924	772/75o/723/697/692/683	15
4d	1317/126o	952/873/846/821	784/762/742	d.A.
4e	13o8/1263	951/846/82o	783/758/735/715/693	d.A.

Verschiebung zu höherer Wellenzahl auf. Als Ursache hierfür ist der zunehmende Doppelbindungscharakter der N-O-Bindung anzusehen. Nach der VB-Methode kann dies durch die Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen, die eine N=O-Doppelbindung aufweisen, am Grundzustand erklärt werden.



Durch die Anwesenheit der elektronenziehenden SO- bzw. SO_2-Gruppe in den 1,3-Dioxiden 3 bzw. 1,1,3-Trioxiden 4 wird der Doppelbindungsanteil in der N-O-Bindung zusätzlich verstärkt, weshalb die Absorptionsbanden nochmals zu höherer Energie (~1475 bzw.~1515 cm^{-1}) verschoben werden. Neben der N-O-Valenzschwingungsbande sind auch die intensiven SO-Valenzschwingungsbanden bei 1105 cm^{-1} zur Charakterisierung der 1,3-Dioxide 3 geeignet. In den IR-Spektren der 1,1,3-Trioxide 4 tritt das intensive Dublett der symmetrischen bzw. asymmetrischen SO-Valenzschwingungsbande der SO_2-Gruppe bei 1165 bzw. 1350 cm^{-1} auf.

3.3. ^{1}H-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der ^{1}H-NMR-Spektren der 1,2,3-Thiadiazole 1a-e, der 3-Oxide 2a-c und der 1,1,3-Trioxide 4b-e sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen δ (bez. TMS) der 1,2,3-Thiadiazole 1a-e, der 3-Oxide 2a-c und der 1,1,3-Trioxide 4b-e gemessen in $CDCl_3$ (δ in ppm)

Verb.	C_4-H	C_5-H	Phenyl-H	Methoxy-H	Methyl-H	Lit.
1a	--	8,62	8,17 - 7,38	--	--	15
2a	--	8,68	8,01 - 7,41	--	--	15
1b	8,82	--	7,72 - 7,35	--	--	15
2b	8,10	--	7,52	--	--	15
4b	7,48	--	7,94 - 7,54	--	--	15
1c	--	--	7,70 - 7,27	--	--	15
2c	--	--	7,53 - 7,27	--	--	15
4c	--	--	7,65 - 7,30	--	--	15
1d	--	--	7,60 - 6,85	3,85 S	--	d.A.
			ABCD, A_2B_2	3,80 S		
4d			7,86 - 6,83	3,83 S		d.A.
			ABCD, A_2B_2	3,43 S		
1e[x)]	--	--	7,50 - 6,60	3,70 S	1,95 S	d.A.
			ABCD, A_2B_2			
4e[x)]	--	--	7,50 - 6,70	3,80 S	2,05 S	d.A.
			ABCD, A_2B_2			

x) gemessen in CCl_4

Die ^{1}H-NMR-Spektren sind durch die Multipletts der Phenylprotonen bestimmt. In den monophenylsubstituierten 1,2,3-Thiadiazolen 1a und b und ihren Oxiden tritt zusätzlich das Singulett des am Heteroaromaten gebundenen Protons bei relativ tiefem Feld auf, was den aromatischen Charakter der Heterocyclen unterstreicht. Die Methoxy- und Methylgruppen in den Fällen d und e liefern die erwarteten Singuletts. Für die parasubstituierten Phenylringe beobachtet man die charakteristische A_2B_2-Aufspaltung, während die ortho-ständigen Alkylreste zur Aufspaltung der Phenylprotonen in ein weniger symmetrisches ABCD-Multiplett führen.

Die Oxidation des Stickstoffs N-3 beim 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol 1b bewirkt eine Hochfeldverschiebung des C-4-Protons, die entsprechend des Oxidationsgrades zunimmt. Dagegen tritt dieser Effekt beim 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol 1a für das C-5-Proton nicht auf.

Die Beeinflussung der Abschirmungskonstanten durch die Oxidation ist im wesentlichen auf induktive Effekte und Anisotropieeffekte zurückzuführen. Durch die Möglichkeit der N-O-π-Rückbindung des Sauerstoffs zum Stickstoff wird die Elektronendichte des Heterocyclus erhöht. Davon wird auch der unmittelbar der N-Oxid-Gruppe benachbarte Kohlenstoff in 2b betroffen. Das C-4-Proton wird daher stärker abgeschirmt und zu hohem Feld verschoben. Mit zunehmendem Doppelbindungsanteil der N-O-Bindung im 1,1,3-Trioxid 4b nimmt die diamagnetische Verschiebung zu. Beim 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol-3-oxid 2a wird keine Hochfeldverschiebung des C-5-Protons beobachtet.

Wie die mesomeren Grenzstrukturen auf Seite 16 zeigen, wird die Elektronendichte am Kohlenstoff C-5 bei der Oxidation nicht wesentlich erhöht.

3.4. ^{13}C-NMR-Spektren

Während in den ^{1}H-NMR-Spektren Ringströme (Anisotropieeffekte) eine wichtige Rolle spielen, sollte sich in den ^{13}C-NMR-Spektren vor allem der Einfluß der Oxidation auf die Elektronendichte der am heteroaromatischen Ringgerüst beteiligten Kohlenstoffatome C-4 und C-5 bemerkbar machen. In Tabelle 5 sind die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-4 und C-5 der 1,2,3-Thiadiazole 1a-c,e angegeben. Durch die Oxidation zum 3-Oxid 2 erfahren die Signale die Verschiebung Δ. Bei der Bildung der 1,1,3-Trioxide 4 werden die Resonanzen zusätzlich um den Betrag Δ' verschoben.
Die Oxidation des N-3-Stickstoffs führt bei den 3-Oxiden 2 zu einer starken Hochfeldverschiebung des C-4-Signals und einer geringen Tieffeldverschiebung des C-5-Signals. Im Einklang mit den Ergebnissen der ^{1}H-NMR-Spektroskopie steht die Hochfeldverschiebung des C-4-Signals, die eine direkte Folge der Vergrößerung der Elektronendichte am C-4-Kohlenstoff ist. Der Einfluß der Oxidation des Schwefels in den 1,1,3-Trioxiden auf die Verschiebung des C-4-Signals ist gering. Nimmt man für das nicht isolierte 3-Oxid 2e eine Verschiebung Δ des C-4-Kohlenstoffs um ca. 17 ppm an, so resultiert für 4e eine zusätzliche Hochfeldverschiebung Δ' um 5 ppm. Die Oxi-

Tabelle 5: ^{13}C-chemische Verschiebungen der Atome C-4 und C-5 der 1,2,3-Thiadiazole 1a-c,e, ihrer 3-Oxide 2 und 1,1,3-Trioxide 4 in $CDCl_3$ (δ bez. TMS)

Verb.	C-4	3-Oxid 2		1,1,3-Trioxid 4	
		C-4	Δ	C-4	Δ'
1a	162,6	144,4	-18,2	--	--
1b	144,2	129,5	-14,5	131,3	+1,8
1c	157,5	14o,4	-17,1	138,7	-1,7
1e	158,5	--	ca.-17	148,8	ca.-5

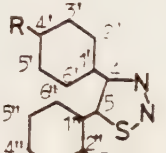
Verb.	C-5	3-Oxid 2		1,1,3-Trioxid 4	
		C-5	Δ	C-5	Δ'
1a	13o,7	136,6	+5,9	--	--
1b	156,8	158,o	+1,2	147,o	-11,o
1c	15o,9	153,5	+2,6	144,2	-9,3
1e	148,8	--	ca.+3	148,o	ca.-4

dation des Schwefels sollte in erster Linie den zur SO_2-Gruppe benachbarten C-5-Kohlenstoff beeinflussen. Der Elektronenzug scheint aber nicht so stark zu sein, daß das C-5-Signal gegenüber den 3-Oxiden 2 zu tiefem Feld verschoben wird. Vielmehr beobachtet man eine stärkere Abschirmung des C-5-Kohlenstoffs um 1o ppm. Die Abschätzung für Δ' bei 4e ergibt mit Δ~3 ppm eine Hochfeldshift von ca. 4 ppm.

Tabelle 6: ^{13}C-Absorptionen der 1,2,3-Thiadiazole 1a-c,e, der 3-Oxide 2a-c und der 1,1,3-Trioxide 4b,c,e

Verb.	C_4	C_5	C_1'	C_2'/C_6'	C_3'/C_5'	C_4'	C_1''	C_2''	C_3''	C_4''	C_5''	C_6''	Lit.
1a	162,6	130,7	130,7	129,0	127,8	129,2							15
2a	144,4	136,6	126,7	128,7	128,3	130,4							32
1b	144,0	156,8					127,3	129,3	127,9	130,3	127,9	129,3	32
2b	129,6	158,0					125,8	129,5	126,4	131,6	126,4	129,5	32
4b	131,3	147,1					121,3	130,4	129,5	134,6	129,5	130,4	15
1c	157,5	150,9	131,0	129,2	129,3	129,8	127,9	128,7	129,2	128,9	129,2	128,7	15
2c	140,4	153,5	126,8	129,4	128,1	130,1	127,4	130,4	128,8	131,0	128,8	130,4	32
4c	138,7	144,2	122,3	131,0	129,4	133,0	122,3	129,4	129,7	132,3	129,7	129,4	32
1e	158,8	148,8	124,8	130,1	114,9	161,1	128,3	137,5	131,7	130,7	127,3	131,3	d.A.
Δ			-6,2	+0,9	-14,4	+32,7	+0,4	+8,8	+2,5	+1,8	-1,9	+2,6	
4e	136,8	148,0	114,9	133,8	114,9	163,2	122,3	138,7	130,9	132,1	127,4	128,9	d.A.
Δ			-7,4	+2,8	-14,5	+30,2	±0	+9,3	+1,2	-0,2	-2,3	-0,5	
Δ'			-8,1	+0,9	-14,7	+30,2	+0,6	+9,3	+0,6	±0	-3,1	±0	

	OCH_3	CH_3
1e	55,6	20,0
4e	55,8	19,7



In Tabelle 6 sind die ^{13}C-Signale aller Kohlenstoffatome angegeben. Die Zuordnung erfolgt aufgrund von off-resonance-, Breitband-entkoppelten und teilweise gekoppelten Spektren. Die Eindeutigkeit ist bei sehr dicht liegenden Absorptionen gleicher Multiplizität eingeschränkt. Besondere Bedeutung für die Zuordnung kommt den Inkrementen Δ für die Methyl- bzw. Methoxysubstitution zu. Der Vergleich mit den für zweifach substituierte Benzolkerne gebräuchlichen Inkrementen Δ' [33] zeigt nur geringfügige Abweichungen.

3.5. Massenspektren

Die Fragmentierung von 1,2,3-Thiadiazolen wird durch die Eliminierung des im heterocyclischen 5-Ring bereits vorgebildeten Stickstoffs eingeleitet. Der Abbau des $[M-N_2]^+$ Ions, das beim 1,2,3-Thiadiazol 1e (s. Abb. 2) den base peak darstellt, verläuft hauptsächlich unter Schwefel oder SH-Abspaltung zum entsprechend substituierten Acetylen (222) bzw. dem um ein H ärmeren Fragment (221). Weitere Fragmentierungsprozesse sind die beiden Methylgruppenverluste aus dem $[M-N_2]^+$-Ion und dem Acetylenion (222), die Aryl-Ätherspaltung, die zum $[C_{14}H_{10}]^+$-Ion führt, und die Acetylenabspaltung aus dem $[C_{14}H_{10}]^+$-Ion. Interessant ist, daß im Gegensatz zur Fragmentierung des 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazols 1c keine nennenswerte Isomerisierung des $[M-N_2]^+$-Ions zu einem Ion mit Thioketenstruktur[34] beobachtet wird, das CS bzw. CSH eliminiert.

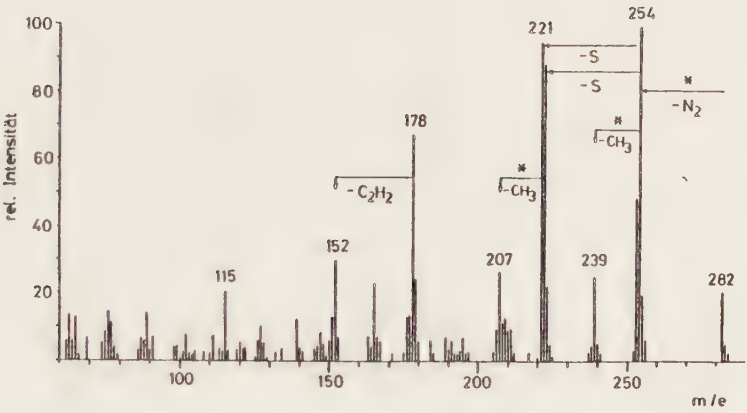


Abb. 2: Massenspektrum des 4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-tolyl)-1,2,3-thiadiazols 1e

Die Massenspektren der 1,1,3-Trioxide 4e (s. Abb. 3) und 4d (s. Abb. 4) unterscheiden sich nur im ersten Fragmentierungsschritt von dem des nicht oxidierten 1,2,3-Thiadiazols 1e. Zunächst erfolgt Abspaltung einer N_2O- und SO_2-Gruppe unter Bildung des jeweiligen Acetylenions. Die weitere Fragmentierung verläuft analog der des 1,2,3-Thiadiazols 1e.
Bei der Fragmentierung des 1,3-Dioxids 3e (s. Abb. 5) beobachtet man neben den Ionen, die dem bisher bekannten Zerfallsschema entsprechen, weitere Ionen mit hoher Intensität (m/e: 256, 223, 199, 135, 119). Die letzten beiden lassen sich formal dem $[CH_3C_6H_4CS]^+$- bzw. dem $[CH_3C_6H_4CO]^+$-Ion zuordnen. Das Auftreten dieser Ionen deutet auf Zerfallsprozesse eines oder mehrerer umgelagerten Ionen hin.

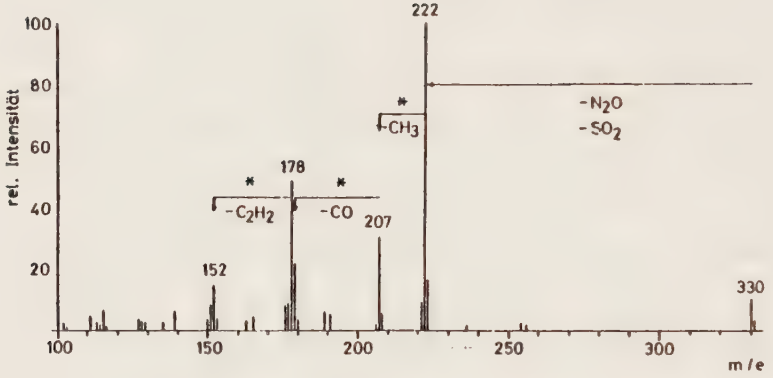


Abb. 3: Massenspektrum des 4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-tolyl)-1,2,3-thiadiazol-1,1,3-trioxids 4e

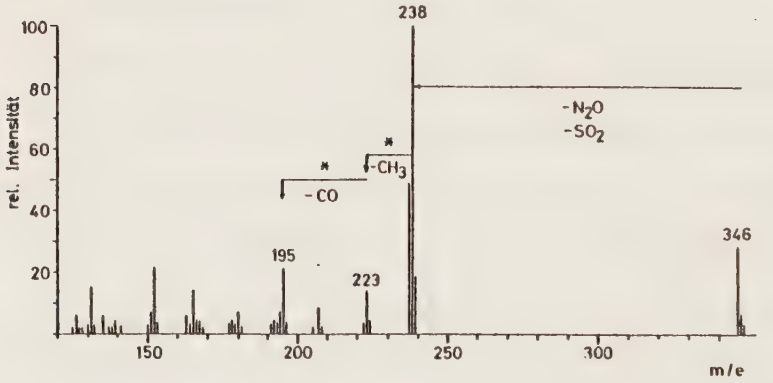


Abb. 4: Massenspektrum des 4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-methoxyphenyl)-1,2,3-thiadiazol-1,1,3-trioxids 4d

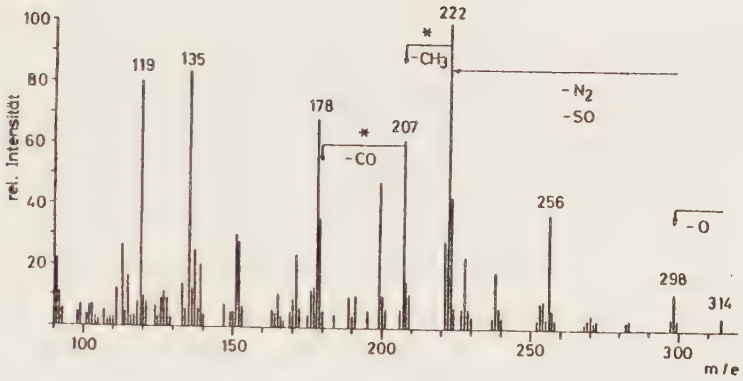
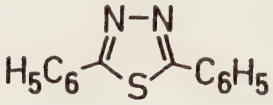


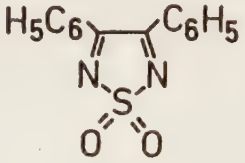
Abb. 5: Massenspektrum des 4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-tolyl)-1,2,3-thiadiazol-1,3-dioxids 3e

4. OXIDATION VON 1,3,4- UND 1,2,5-THIADIAZOLEN

Neben Fragmentierungen werden bei der Photolyse von Heterocyclen sehr häufig Isomerisierungen des Grundgerüstes beobachtet. Um bei der Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4 die Beteiligung von Ringscrambelingprozessen nachweisen zu können, ist es erforderlich, von 1,3,4-Thiadiazolen und 1,2,5-Thiadiazolen entsprechende Trioxide herzustellen und zu belichten. Als Syntheseweg wird die bisher angewandte Persäureoxidation der leicht zugänglichen Heterocyclen 8 und 1o gewählt.



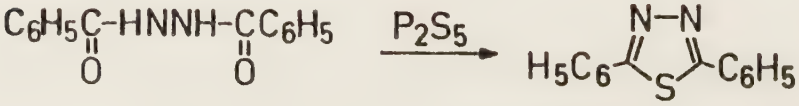
8



10

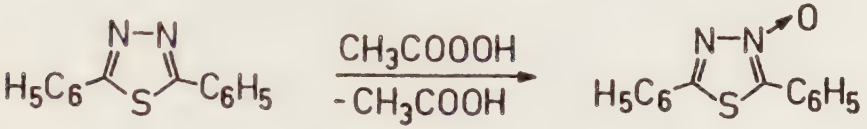
4.1. Oxidation des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols

Das 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol 8 wird nach Literaturangabe aus Dibenzoylhydrazin durch Rückflußkochen mit Phosphorpentasulfid[35,36] hergestellt.



8

Die Oxidation mit Peressigsäure bei 5o - 6o° C führt mit 84 % Ausbeute zum 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol-3-oxid 9.



8 9.

Temperaturerhöhung, Verlängerung der Reaktionszeit oder Einsatz der Peressigsäure im Überschuß führt nicht zur Bildung höherer Oxide, sondern zur Spaltung des Ringgerüstes. Als Abbauprodukt erhält man u. a. Benzamid.

Spektroskopische Charakterisierung des 2,5-Diphenyl-thiadiazol-3-oxids 9:

IR: 1478 cm^{-1} N-O-Valenzschwingung (s. Abb. 6)

Masse: M^+ = 254 (s. Abb. 7)

^{1}H-NMR: δ = 8,37 - 7,33 ppm (Phenyl-H)

^{13}C-NMR:

Verb.	C-2	C-5	Phenyl-C
8	168,2	168,2	128,1 - 131,2
9	135,7	158,8	126,1 - 132,5

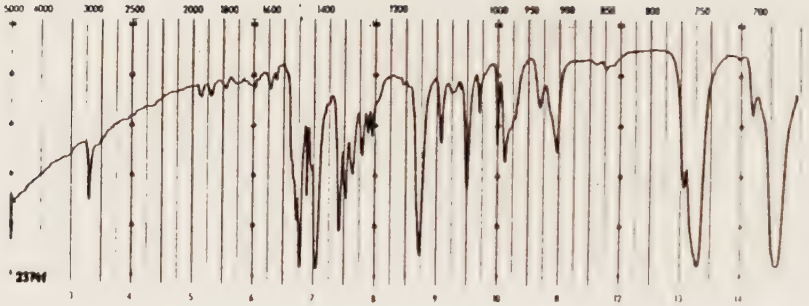


Abb. 6: IR-Spektrum von 9

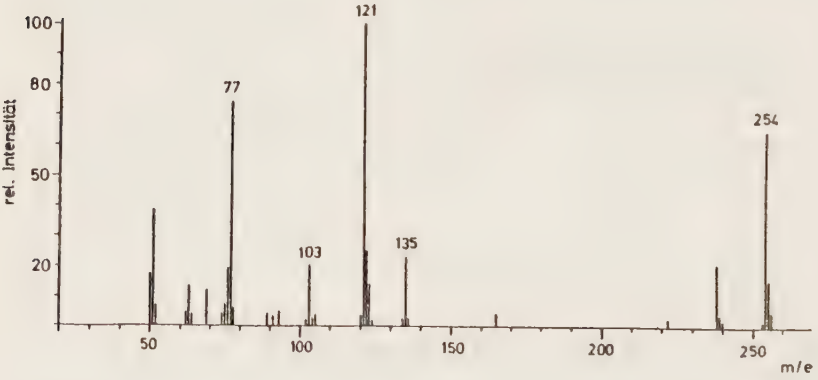
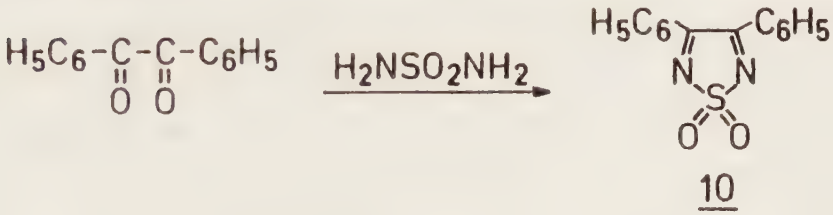


Abb. 7: Massenspektrum von 9

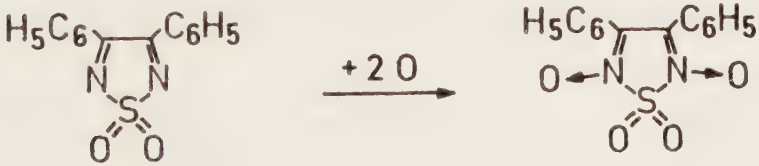
4.2. Oxidation des 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxids

Als Vorstufe für das 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1,2-trioxid 12 ist in der Literatur das 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid 10[37] beschrieben. Seine Synthese erfolgt durch Kondensation von Benzil mit Sulfamid am Rückfluß.



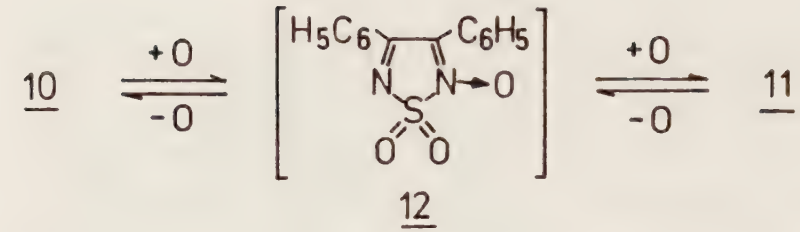
10

Die Oxidation mit überschüssiger Peressigsäure führt zum 1,1,2,5-Tetroxid 11.



10 11

Die Verwendung äquimolarer Mengen m-Chlorperbenzoesäure, die wegen ihres festen Zustandes besser dosierbar ist, liefert nicht, wie erwartet, das 1,1,2-Trioxid 12, sondern ein Gemisch von 10 und 11. Ebenfalls ein Gemisch von 10 und 11 erhält man bei der vorsichtigen Desoxigenierung des 1,1,2,5-Tetroxids 11 mit Triphenylphosphin.



Es ist anzunehmen, daß die 1,1,2-Trioxidstufe 12 jeweils als Zwischenstufe gebildet wird und sowohl mit 1o als auch mit 11 im Gleichgewicht steht. Aber warum gelingt seine Isolierung nicht? Das 1,1,2-Trioxid stellt vermutlich eine sehr reaktive Spezies dar, deren Aktivierungsenergien sowohl in Richtung des 1,1,2,5-Tetroxids 11 als auch in Richtung des 1,1-Dioxids 1o sehr klein sind. Es handelt sich beim 1,1,2-Trioxid sozusagen um eine mittlere, wenig beständige Oxidationsstufe mit kleinen Potentialen für Oxidation und Reduktion.

Spektroskopische Charakterisierung des 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1,2,5-tetroxids 11:

IR: 1413 cm^{-1} N-O-Valenzschwingungsbande (s. Abb. 8)
1313 / 12oo cm^{-1} SO_2-Valenzschwingungsbanden

Masse: $(M + 2)^+$ = 3o4 (s. Abb. 9)

^{1}H-NMR: δ = 7,5 ppm (Phenylprotonen)

^{13}C-NMR:

Verb.	C-3/C-4	Phenyl-C
1o	167,2	129,2 - 134,3
11	9o,o	126,o - 132,3

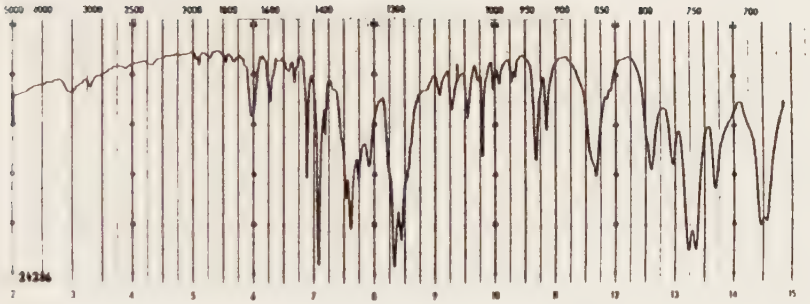


Abb. 8: IR-Spektrum von 11

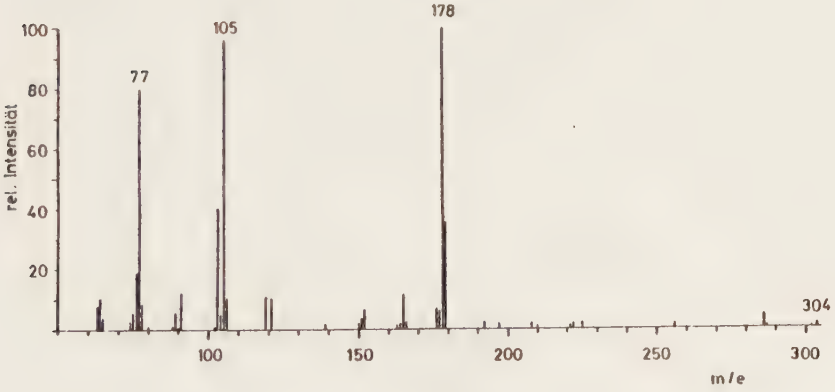
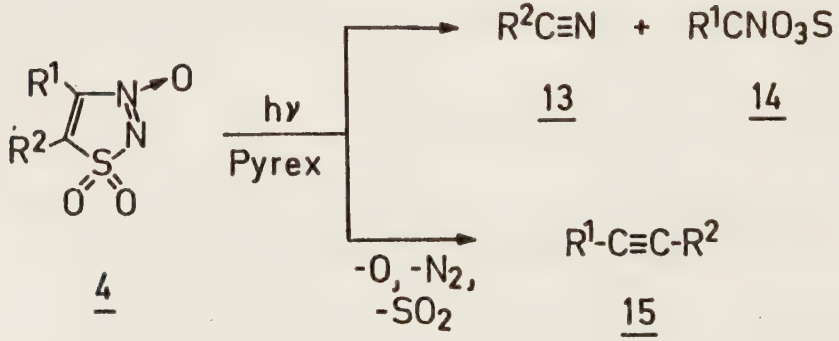


Abb. 9: Massenspektrum von 11

5. PHOTOLYSE DER 1,2,3-THIADIAZOL-1,1,3-TRIOXIDE

5.1. Präparative Photolyse

Das photochemische Verhalten der 1,2,3-Thiadiazole ist durch die Cycloeliminierung des energiearmen N_2 und die Folgereaktionen des energiereichen Primärfragments[16,17] geprägt. Durch die Oxidation eines Stickstoffatoms wird die N_2-Abspaltung blockiert[4]. Die Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4 mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 290$ nm (Pyrexfilter) führt vielmehr zu einer komplexen Fragmentierung. Unter Spaltung der C=C- und N=N-Doppelbindungen entstehen die Nitrile 13 und die Zwischenverbindungen 14. In einer Nebenreaktion werden in unbedeutendem Ausmaße die Alkine 15 gebildet.



Die zunächst nicht isolierten Zwischenverbindungen 14 stellen reaktive Spezies dar. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit oder wasserhaltigen Solventien spalten sie in einer Dunkelreaktion Schwefeldioxid ab und reagieren mit Wasser zu den Hydroxam-

säuren 16. Wird das Photolysat mit heißem Wasser behandelt, so isoliert man die Harnstoffderivate 17.

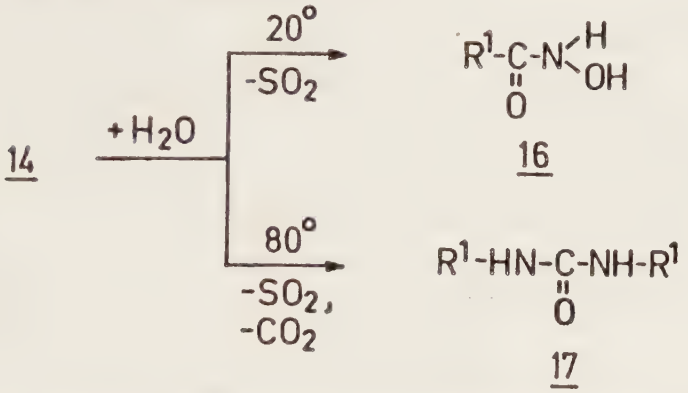


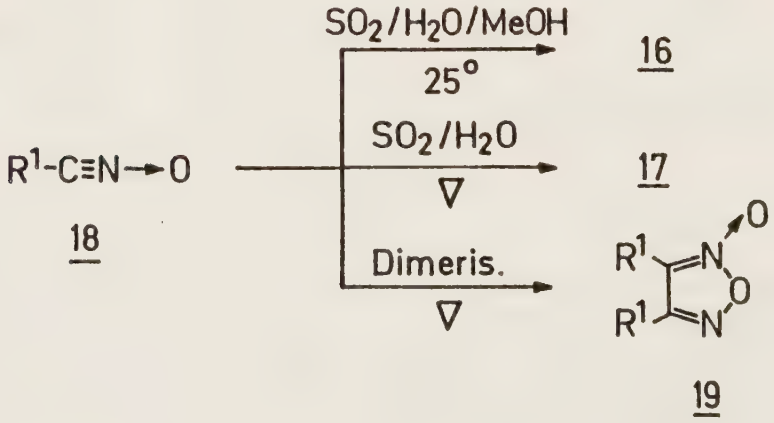
Tabelle 7: Photolyseprodukte der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4

R^1	R^2	Verb.	Alkine 15	
			Fp.	Ausb.%
H	C_6H_5	4b	--	--
C_6H_5	C_6H_5	4c	62°	7
p-$CH_3OC_6H_4$	o-$CH_3OC_6H_4$	4d	--	--
p-$CH_3OC_6H_4$	o-$CH_3C_6H_4$	4e	75°	2

Verb.	Nitrile 13		Hydroxams. 16		Harnstoffe 17	
	Sdp.	Ausb.%	Fp.	Ausb.%	Fp.	Ausb.%
4b	190°	80	--	--	135°	15
4c	190°	93	130°	85	238-9°	75
4d	256°	45	166°	38	235-6°	40
4e	205°	50	166°	40	235-6°	40

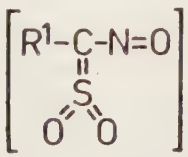
5.2. Aufklärung der Zwischenprodukte

Der Reaktionsablauf läßt sich an Hand charakteristischer Valenzschwingungen gut IR-spektroskopisch verfolgen. Gleichzeitig mit der Abnahme der beiden SO-Valenzschwingungsbanden der SO_2-Gruppierung bei 1360 cm^{-1} und 1165 cm^{-1} entstehen zwei neue Banden bei 2230 cm^{-1} und 2280 cm^{-1}, die stetig in der Intensität zunehmen. Dabei entspricht die Bande bei 2230 cm^{-1} der C≡N-Valenzschwingung der Nitrilgruppe in 13. Die Schwingung bei 2280 cm^{-1} ist dem Zwischenprodukt 14 zuzuordnen. Als Strukturvorschlag ist das um SO_2 ärmere Nitriloxid R^1-C≡N→O 18 denkbar, dessen C≡N-Valenzschwingungsbande bei 2285 cm^{-1} liegt. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, bilden die aus den Oximen über die Hydroxamsäurechloride[38,39] zugänglichen Nitriloxide 18[39,40] in Gegenwart von Wasser und Schwefeldioxid die gleichen Produkte 16 und 17.

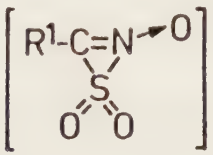


Gegen die Nitriloxidstufe als Zwischenprodukt spricht allerdings das Fehlen der charakteristischen N-O-Valenzschwingungsbande[39] im IR-Spektrum bei 1355 cm^{-1} und die Tatsache, daß man keine Furoxane 19 isoliert. Zu den typischen Eigenschaften der Nitriloxide zählt nämlich ihre Dimerisierung zu den Furoxanen 19[39,41]. Mit Erhöhung der Temperatur wird die Lebensdauer des Nitriloxids stark verkürzt. Da die Reaktionen 18 → 16 und 18 → 17 hinreichend langsam sind, sollten sich die Nitriloxide 18 soweit während der Photolyse anreichern, daß die Bildung der Furoxane 19 zumindest beim Erwärmen des Photolysats möglich ist.

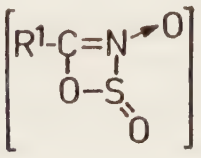
Unter Einbeziehung der SO_2-Gruppe - photochemisch wird keine SO_2-Eliminierung beobachtet - lassen sich für das Zwischenprodukt 14 fünf Strukturen konstruieren:



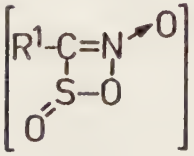
I



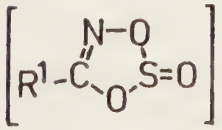
II



III



IV



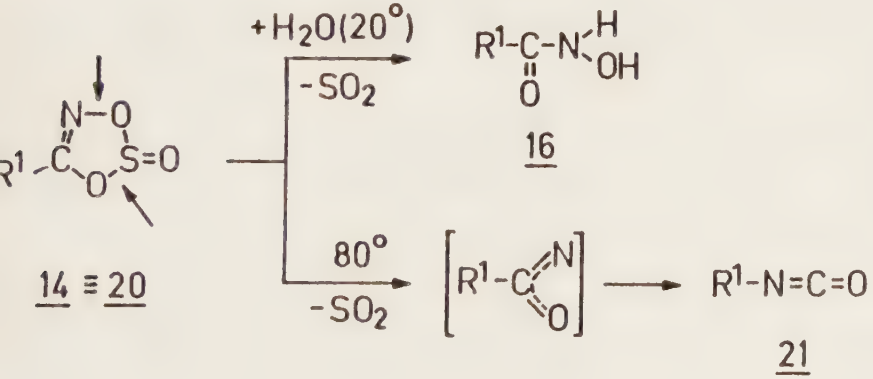
V

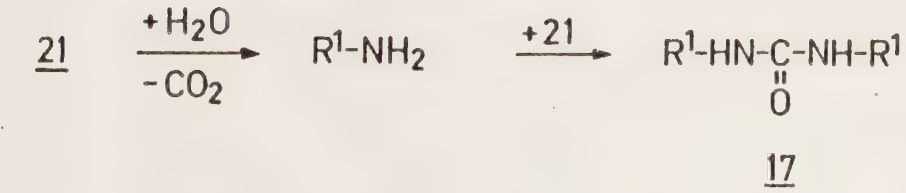
Wegen fehlender SO_2-Valenzschwingungen im IR-Spektrum des Photolysats sind I und II auszuschließen. Für III und IV gibt es keine näheren Hinweise auf N-O-Valenzschwingungen. System V ist besonders interessant, da der exocyclische Sauerstoff der N-Oxidgruppe und einer der beiden Sauerstoffe der SO_2-Gruppe zur Bildung des fünfgliedrigen, heterocyclischen Ringes benötigt werden.

Die 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide V sind leicht aus den Hydroxamsäuren 16 mit Thionylchlorid[42] zugänglich. Sie sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und zeigen im IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande bei 1240 - 1260 cm^{-1}, die der cyclischen Sulfitgruppierung -O-SO-O- entspricht. Ihre Thermolyse und Photolyse führt unter SO_2-Abspaltung zu den Isocyanaten 21, die sich nach hydrolytischer Aufarbeitung als Harnstoffderivate 21 isolieren lassen[42].

Der Vergleich der IR-Spektren einer authentischen Probe und des Photolysats bringt gewisse Übereinstimmungen. Da wegen der Anwesenheit des Nitrils 13 im Photolysat Überlagerungen von Banden auftreten, kann die Beteiligung von V an der Photolyse so nicht endgültig nachgewiesen werden. Dazu bedarf es der Isolierung von V aus dem Photolysat. Wegen der Labilität von V kommt zur Abtrennung der Nitrile 13 weder Destillation noch Chromatographie in Frage. Zum Erfolg führt ein Ausfrieren des in Petroläther aufgenommenen Photolysats. Bei - 20° C kristallisieren die 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide V ≡ 20 aus. In wasserhaltigen Lösungsmitteln werden bei Raumtemperatur die Hydroxamsäuren 16 gebildet. Erwärmen führt zur Cycloeli-

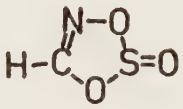
minierung von SO_2. Theoretisch gibt es dafür zwei Möglichkeiten. Da aber Nitriloxide nicht auftreten, müssen die beiden in der Strukturformel 20 mit Pfeilen gekennzeichneten Bindungen gespalten werden. Als Produkt erhält man die zu den Nitriloxiden isomeren Isocyanate 21[42]. Dabei ist nicht geklärt, ob freie Aroylnitrene beteiligt sind oder Synchronprozesse stattfinden. Bei der wässrigen Aufarbeitung lassen sich die Isocyanate als Harnstoffderivate 17 isolieren.
Mit den gesamten experimentellen Beobachtungen ist folgender Reaktionsablauf vereinbar:





Der Hinweis auf 2o als Zwischenprodukt ist nur wegen der thermischen Instabilität dieser Systeme überhaupt möglich geworden. Bereits die IR-Strahlung des Spektrometers reicht aus, in der Küvette die SO_2-Abspaltung einzuleiten und die Isocyanatbande bei 228o cm^{-1} erscheinen zu lassen. Bei der Aufnahme des IR-Spektrums als KBr-Preßling tritt die Isocyanatbande nicht auf. Unter den für die Photolyse gewählten Bedingungen sind die 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o stabil.

Bei der Photolyse des 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol-1,1,3-trioxids 4b erwartet man neben Benzonitril 13b die Bildung des freien 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxids 2ob. Im IR-Spektrum be-



20b

obachtet man neben der C≡N-Valenzschwingungsbande des Benzonitrils bei 226o cm^{-1} eine weitere Bande bei 23oo cm^{-1}, die der N=C-Schwingung der Isocyansäure HNCO 21b zuzuordnen ist. In Übereinstimmung mit den Photolyseergebnissen der übrigen 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4c-e darf auch in diesem Falle die Existenz des 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxid 2ob angenommen werden. Die Isolierung dieses Systems ist nach der für die substituierten Verbindungen 2oc-e erfolgreich angewandten Methode bisher noch nicht gelungen. Vermutlich ist

2ob so reaktiv, daß bereits bei Raumtemperatur SO_2-Abspaltung einsetzt und die Isocyansäure HNCO 21b gebildet wird. Als Folgeprodukt erhält man den Harnstoff 17b. Wegen des Zerfalls von 2ob nach 21b entsteht mit wässrigen Lösungsmitteln nicht die Formhydroxamsäure HCONHOH 16b.
Die Darstellung des 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxids 2ob gelingt auch nicht durch die Umsetzung der Formhydroxamsäure mit Thionylchlorid. In diesem Falle scheint mit Thionylchlorid die intramolekulare Wasserabspaltung aus der Formhydroxamsäure bevorzugt abzulaufen.

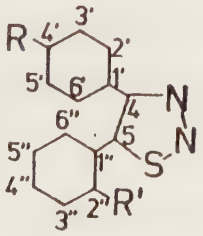
5.3. ^{13}C-NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs

Zur Aufklärung der einzelnen Schritte und zur Identifizierung der Zwischen- und Endprodukte eignet sich vor allem die ^{13}C-NMR-Spektroskopie. Dabei werden authentische Proben von 13, 2o, 16, 21 und 17 herangezogen. Die Zuordnung der Signale wird aus Breitband-, off-resonance-entkoppelten und gekoppelten Aufnahmen möglich. Die Eindeutigkeit ist bei sehr dicht liegenden Absorptionen gleicher Multiplizität eingeschränkt. In der Tabelle 8 sind die gemessenen chemischen Verschiebungen angegeben. Besondere Bedeutung für die Zuordnung kommt den Inkrementen Δ für die Methyl- bzw. Methoxysubstitution zu. Zum Vergleich mit den gefundenen Werten sind in der letzten Zeile der Tabelle 8 die für Benzolringe gebräuchlichen Inkremente Δ' angeführt[33]. Die Benützung von Inkrementsystemen an

Tabelle 8: ^{13}C-Absorptionen der Verbindungen 4a,c; 13a,c; 2oa,c und 21a,c in $CDCl_3$ bzw. 16a,c und 17a,c in d_6-DMSO (δ bez. TMS bzw. $CDCl_3$)

Verb.	C_4	C_5	C_1'	C_2' / C_6'	C_3' / C_5'	C_4'
4c	138,7	144,2	122,3	131,o	129,4	133,o
4e	136,8	148,o	114,9	133,8	114,9	163,2
Δ			-7,4	+2,8	-14,5	+3o,2
13c[43]		115,9				
13e		117,5				
Δ						
2oc	156,3		12o,2	128,6	127,4	132,1
2oe	157,3		112,9	13o,1	114,8	163,6
Δ			-7,3	+1,5	-12,6	+31,5
16c	164,8		133,2	127,3	128,8	131,5
16e	164,1		125,2	128,7	113,7	161,5
Δ			-8,o	+1,4	-15,1	+3o,o
21c[44]	125,2		133,6	124,7	129,8	125,7
21e	124,1		125,7	125,3	114,6	157,4
Δ			-7,9	+o,6	-15,2	+31,7
17c	152,7		139,8	118,3	128,9	121,9
17e	153,o		132,o	12o,o	114,o	154,4
Δ			-7,8	+1,7	-14,9	+32,5
Δ'			-8,1	+o,9	-14,7	+3o,2

C''_1	C''_2	C''_3	C''_4	C''_5	C''_6	OCH_3	CH_3
122,3	129,4	129,7	132,3	129,7	129,4		
122,3	138,7	130,9	132,1	127,4	128,5	55,8	19,7
±o	+9,3	+1,2	-o,2	-2,3	-o,5		
109,4	129,8	126,9	129,8	126,9	129,8		
112,2	141,2	129,8	132,2	125,8	131,9		19,7
+2,8	+11,4	+2,9	+2,4	-1,1	+2,1		
						55,7	
						55,4	
						55,2	
						55,2	
+o,6	+9,3	+o,6	±o	-3,1	±o		



mehrfach substituierten Benzolkernen legt die Additivität von Substituenteneinflüssen zugrunde. Wie die geringen Abweichungen ($\Delta' - \Delta$) zeigen, ist diese Annahme gerechtfertigt.

5.4. Mechanistische Überlegungen

Wie die Produktanalyse des Photolysats zeigt, werden von den fünf Bindungen des Heteroaromatengerüsts mindestens vier gespalten. Die Neubildung der C-N-Dreifachbindung in den Nitrilen 13 setzt außerdem die Verdrängung der SO_2-Gruppierung aus der ursprünglichen Atomanordnung voraus. Daher müssen vor der eigentlichen Fragmentierung in Nitrile 13 und 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o photochemische Gerüstumlagerungen stattfinden. Die Literatur liefert für solche Photoisomerisierungen von 5-Ring-Stickstoffheterocyclen zahlreiche Beispiele. Ihre Ordnung in Gruppen erfolgt dabei aufgrund des jeweils formulierten Intermediats:

A: Ringverengungs-, Ringerweiterungsmechanismen
Diese werden vor allem bei Heterocyclen wie Oxazolen[45], Isoxazolen[46], Benzisoxazolen[47] und Furanen[48] beobachtet. Bei der Isomerisierung von 3,5-Diarylisoxazolen zu 2,5-Diaryloxazolen[46a)] ist das Azirinsystem als Zwischenprodukt nachgewiesen worden.

B: Beteiligung von bicyclischen Valenzisomeren (analog den Dewarstrukturen des Benzols)
Diese Intermediate erweisen sich besonders nützlich zur

Erklärung der Photoisomerisierungsprodukte in der Imidazol-[50], Pyrazol-[50] und Indazol-[51] Chemie. Dabei stehen die Dewarstrukturen miteinander im Gleichgewicht[52].

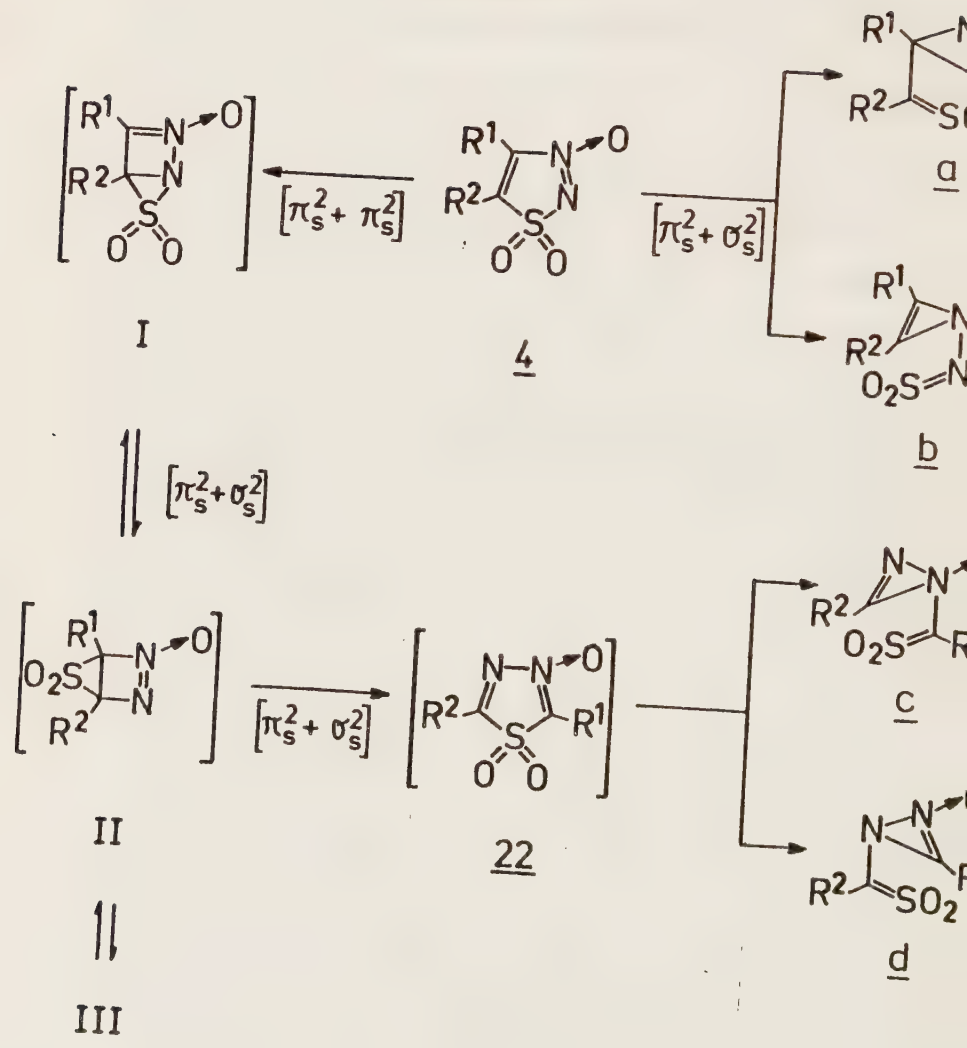
C: Tricyclische Intermediate mit zum Teil zwitterionischen Ylid-Strukturen

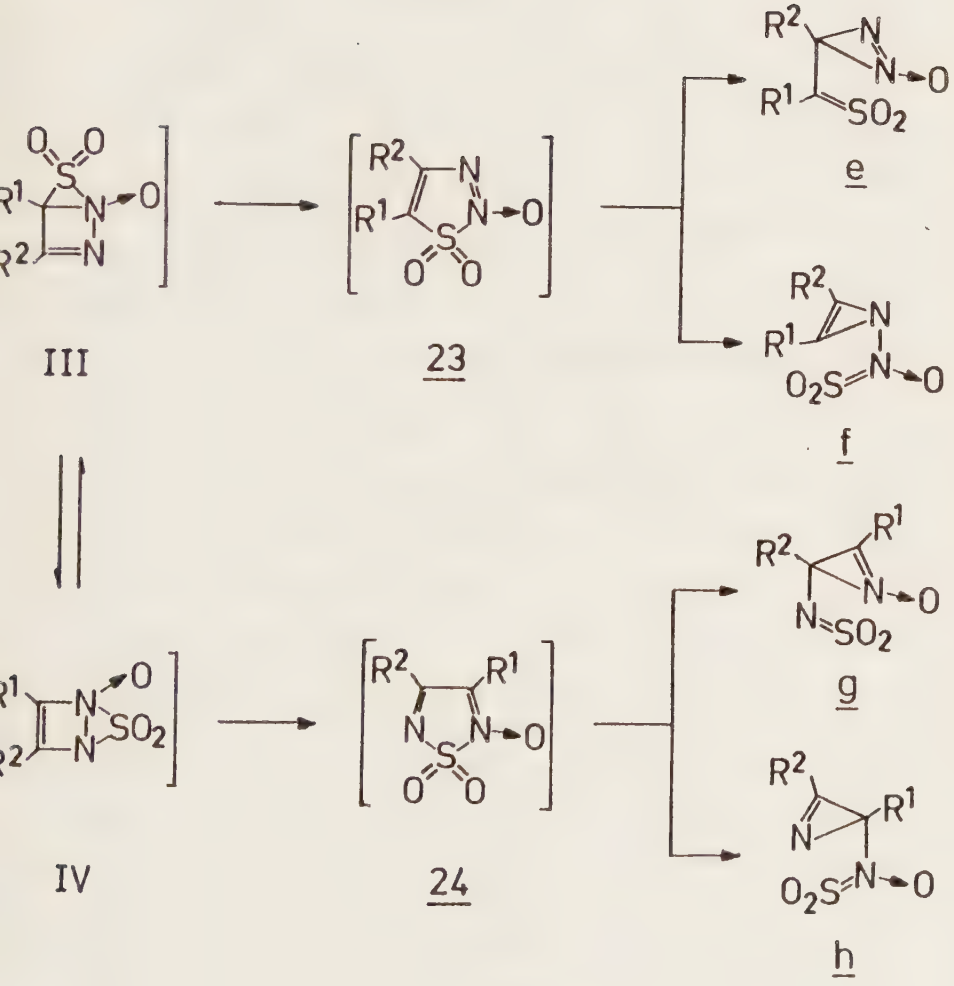
Die vielfältigen Isomerisierungsmöglichkeiten der Thiophene[53] und Thiazole[54] erfordern zur Erklärung der Produkte die Hinzunahme von über den Schwefel verbrückten Bicyclobutanen (Valenen). Dies setzt die aktive Beteiligung der 3 d-Orbitale des Schwefels[55] voraus.

Die Anwendung dieser Mechanismen auf die Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4 soll mit dem Ziel angegangen werden, geeignete Systeme als Vorstufen für die Fragmentierung in Nitrile und 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide zu finden. Da das Modell C zu hochgespannten, tricyclischen Intermediaten führt, soll es hier nicht berücksichtigt werden. Mit den Modellen A und B erhält man das abgebildete Reaktionsschema 2. Dieses ist unter der Voraussetzung entstanden, daß während der Photolyse die Bindungen der Substituenten an die C-Atome des Heterocyclus nicht gespalten werden. Bei der photochemischen Umlagerung des 2-Phenylthiophens zum 3-Phenylthiophen[56] ist dieser Sachverhalt nachgewiesen worden.

Geht man für den Ringverengungs-, Ringerweiterungsmechanismus A von der Annahme aus, daß zunächst die beiden schwächsten Bindungen gelöst werden, nämlich die C-S- und die S-N-

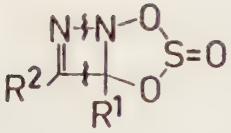
Schema 2

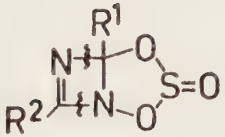



III
23
e
f
IV
24
g
h

Bindung, so resultieren insgesamt die Dreiringsysteme a-h, sofern man die photochemischen Folgereaktionen der Isomeren 22 - 24 miteinbezieht. Mechanismus B wird durch die disrotatorische $\left[\pi_s^2 + \pi_s^2\right]$ -Bildung des bicyclischen Isomeren I eingeleitet, dem durch 1,3-shift $\left[\pi_s^2 + \sigma_s^2\right]$ die weiteren Bicyclen II - IV folgen. Die disrotatorische Ringöffnung liefert die zum Ausgangsprodukt isomeren 1,3,4-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 22, die 1,2,3-Thiadiazol-1,1,2-trioxide 23 und die 1,2,5-Thiadiazol-1,1,2-trioxide 24. Im Gegensatz zu der photochemischen Ringskelettisomerisierung des 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol-3-oxids zum 4,5-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-2-oxid[4] konnte hier keine analoge Isomerisierungsstufe isoliert werden. Auch unabhängige Versuche, die Systeme 22 und 24 als Vergleichsproben darzustellen, schlugen fehl (s. Kap. 4).

Besonders geeignete Vorstufen für die Fragmentierung in die Nitrile 13 stellen die Systeme III, 22, 24, c und h dar. In ihnen ist der Strukturbaustein R^2-C≡N bereits vorausgebildet. Über die Stabilisierung des verbleibenden Fragments kann nur soviel gesagt werden, daß das fünfgliedrige 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxid 2o gegenüber allen möglichen gespannten Vier- oder Dreiringstrukturen energetisch begünstigt ist.
Als Alternativen zu diesen Mechanismen ist denkbar, daß sich zunächst das 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxidsystem bildet und anschließend das Nitril 13 abgespalten wird. Als Zwischenstufen kommen folgende Strukturen in Frage:





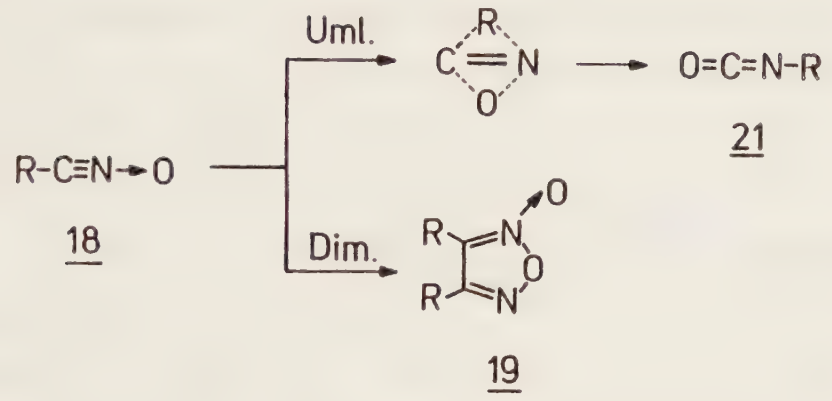
Um noch weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der photochemischen Fragmentierung von 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxiden 4 zu erhalten, wird es erforderlich sein, entsprechende ^{13}C- und/oder ^{15}N-markierte Verbindungen herzustellen und photochemisch zu untersuchen.

6. ISOMERISIERUNG DER NITRILOXIDE ZU ISOCYANATEN

Zur Aufklärung der bei der Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4 aufgetretenen Zwischenprodukte 14 wurden Nitriloxide R-C≡N→O 18 als mögliche Intermediate in Betracht gezogen. Ihre Beteiligung an der Reaktion konnte ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 5.2). Jedoch bilden Nitriloxide unter Bedingungen, die denen der Photolyse entsprechen, die gleichen Produkte wie die Photolyse selbst, nämlich Hydroxamsäuren 16 und Harnstoffderivate 17. Letztere entstehen aus den Isocyanaten 21 durch hydrolytische Aufarbeitung.

6.1. Thermische Umlagerung

Isocyanate sind zu den Nitriloxiden strukturisomer. Die Umlagerung von Nitriloxiden in Isocyanate beansprucht wegen der Wanderung zweier Liganden entlang einer CN-Einheit besonderes theoretisches Interesse. Untersuchungen dazu reichen zurück bis zur Jahrhundertwende[57,58]. In neuerer Zeit wurden wertvolle Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus gewonnen. So ist die Umlagerung durch einen hohen Grad an Stereospezifität gekennzeichnet. Bei der Umlagerung eines Nitriloxids mit einem optisch aktiven Rest bleibt die Konfiguration des Kohlenstoffatoms erhalten[59]. Die Tatsache, daß keine freien Carbeniumionen oder Radikale nachgewiesen werden können, legt einen Synchronmechanismus nahe[59,60]. Außerdem verläuft die Umlagerung intramolekular[60].

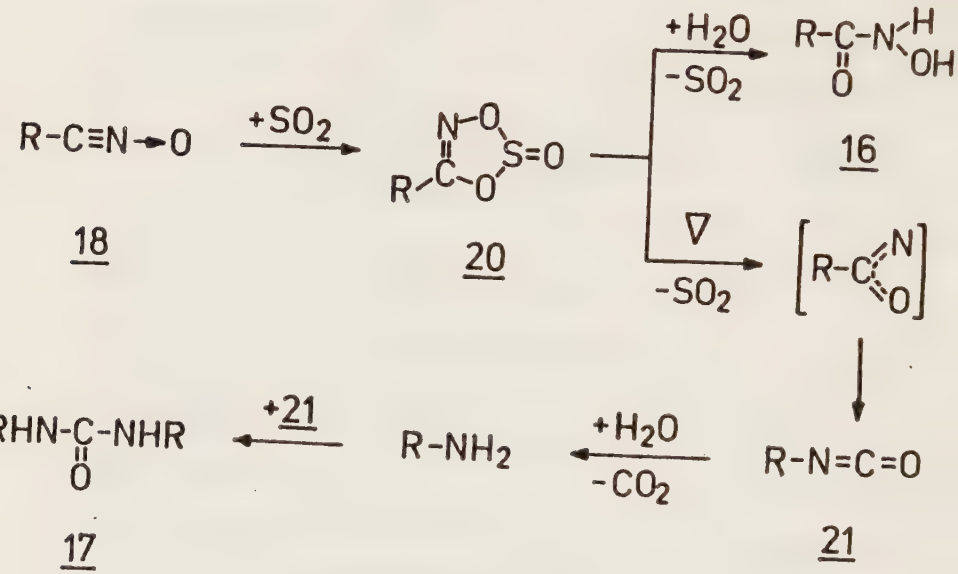


Die zur Überwindung des Aktivierungsberges notwendige Energie wurde bisher in Form von thermischer Energie zugeführt. Durch die konkurrierende Dimerisierung der Nitriloxide zu den Furoxanen 19 wird aber die Isomerisierung stark beeinträchtigt. Erst die Einführung sperriger Substituenten in unmittelbarer Nachbarschaft zur N-Oxidgruppe drängt die Dimerisierung zurück oder verhindert sie ganz[61,62].

6.2. Katalysierte Umlagerung

Durch das Auffinden eines geeigneten Katalysators kann die Aktivierungsenergie erheblich abgesenkt werden, so daß sich auch weniger stabile Nitriloxide unter Vermeidung der Dimerisierung schonend zu den isomeren Isocyanaten umlagern lassen. Als Katalysator dient Schwefeldioxid, das sich zunächst als Dipolarophil an die Nitriloxide 18 unter Bildung der 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o addiert. Im Gegensatz zu der in

flüssigem Schwefeldioxid durchgeführten Reaktion[63] erhält man 2o hier durch einfaches SO_2-Einleiten in eine absolut benzolische Lösung der Nitriloxide 18.

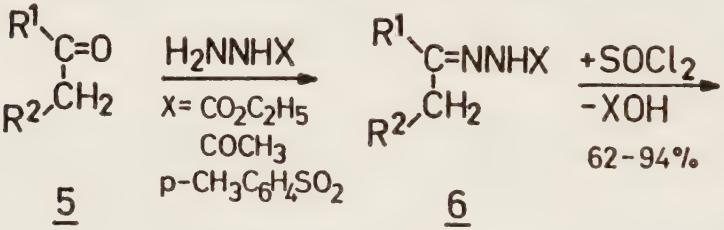


R	2o Fp.	2o Ausb.%	16 Fp.	16 Ausb.%	17 Fp.	17 Ausb.%
C_6H_5	35	87	131-2°(Z)	95	238-9°	78
p-ClC_6H_4	8o-1°	9o	179-8o°(Z)	98	31o°	84
p-$CH_3OC_6H_4$	45-7°	82	163°(Z)	98	235-6°	98
p-$NO_2C_6H_4$	126-8°	95	176-7°(Z)	98	312°	98

ie 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide sind sehr reaktive Spezies[42].
n siedendem absoluten Benzol spalten sie SO_2 ab und bilden
ie Isocyanate 21, die sich bei der Aufarbeitung in wässrigem
edium als Harnstoffderivate 17 isolieren lassen. Die Umla-
erung 18 → 21 verläuft insgesamt in guten Ausbeuten. Es ist
abei nicht geklärt, ob freie Aroylnitrene beteiligt sind oder
ynchronprozesse stattfinden. Die Furoxane 19 entstehen nur
n geringem Umfang. Mit Spuren von Wasser in Lösungsmitteln
eagieren die 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o bei Raumtempera-
ur fast quantitativ zu den Hydroxamsäuren 16, von denen durch
ückreaktion mit Thionylchlorid die erste Synthese von 2o[64]
usging.

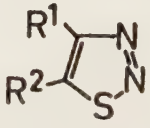
7. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung, der spektroskopischen Charakterisierung und den photochemischen Eigenschaften der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide. Als präparative Grundlage dienen die in der Literatur beschriebenen 1,2,3-Thiadiazole 1a-c[19,21] und die nach einer modifizierten Hurd-Mori-Methode[19] aus den Ketonen 5 über die Hydrazone 6 neu dargestellten 1,2,3-Thiadiazole 1d und e.



5 6

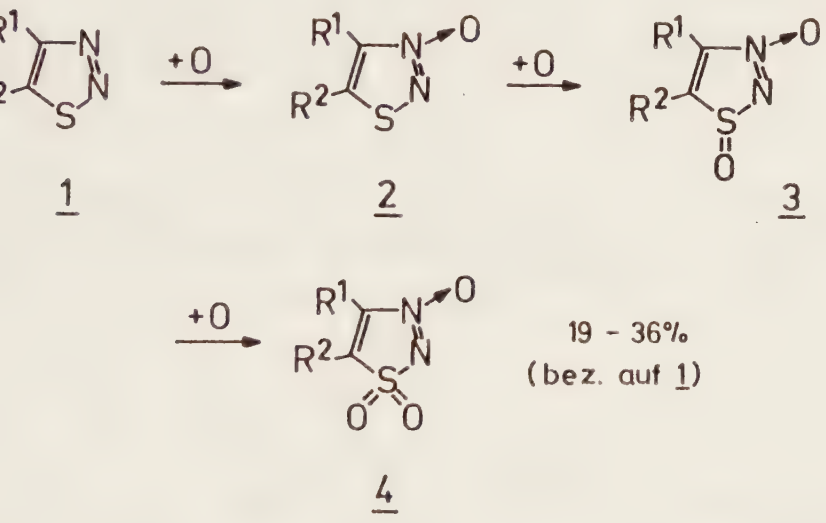
	R^1 (C-4)	R^2 (C-5)
a	C_6H_5	H
b	H	C_6H_5
c	C_6H_5	C_6H_5
d	p-$CH_3OC_6H_4$	o-$CH_3OC_6H_4$
e	p-$CH_3OC_6H_4$	o-$CH_3C_6H_4$



1

Die Oxidation mit Persäuren wie m-Chlorperbenzoesäure, Peressigsäure oder Trifluorperessigsäure führt im Gegensatz

zu früheren Anschauungen[15] über die 3-Oxide 2 und 1,3-Dioxide 3 zu den 1,1,3-Trioxiden 4. Das 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol 1a wird lediglich zum Monoxid 2a oxidiert.

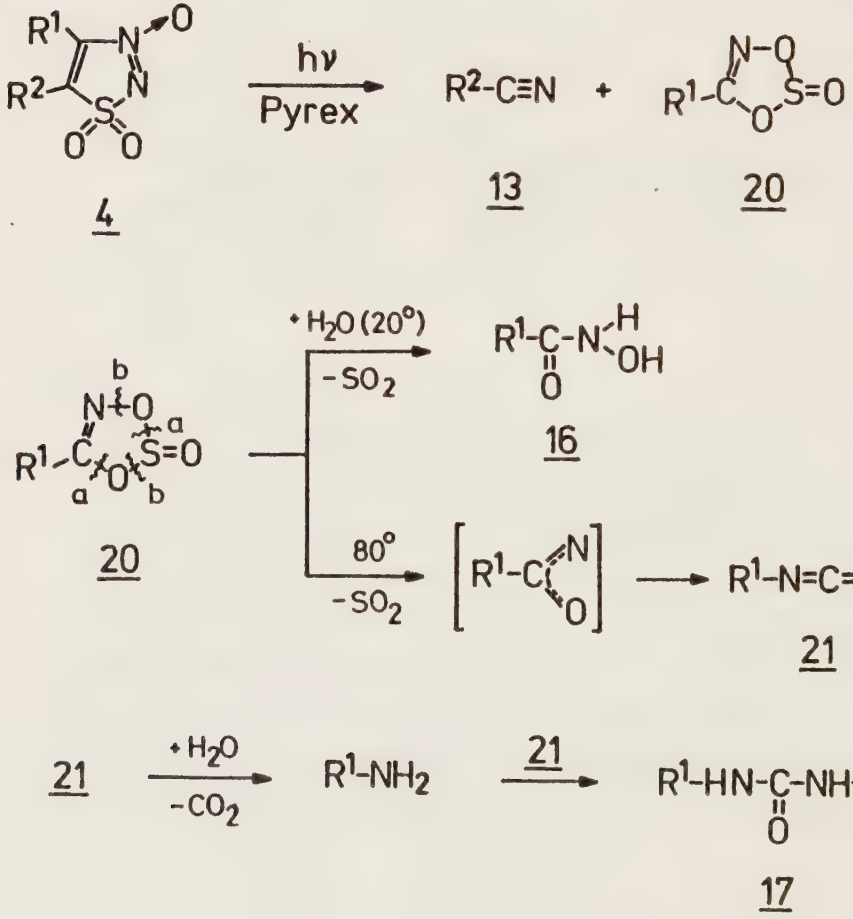


1 2 3 4

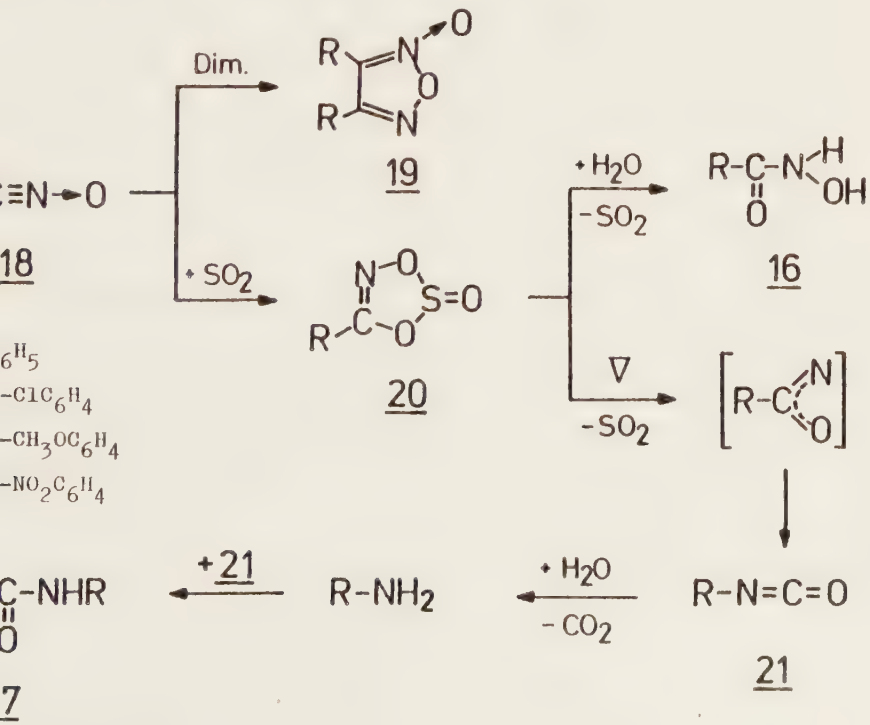
Die Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4 führt zu einer komplexen Fragmentierung. Unter Spaltung der C=C- und N=N-Doppelbindungen entstehen die Nitrile 13 und die 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o. Letztere stellen sehr reaktive Spezies[42] dar, weshalb zur Abtrennung der Nitrile 13 weder Destillation noch Chromatographie in Frage kommen. Die Isolierung gelingt durch Ausfrieren des in Petroläther aufgenommenen Photolysats bei - 20°C. Wie die spezifische Produktbildung zeigt, werden mindestens vier Bindungen des

heterocyclischen Ringgerüsts gespalten.

Die empfindlichen 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o reagieren mit wasserhaltigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur zu den Hydroxamsäuren 16. In der Wärme wird die Cycloeliminierung von SO_2 eingeleitet. Dabei werden die Isocyanate 21[42] gebildet, die sich z. B. als Harnstoffderivate 17 isolieren lassen.



ür die SO_2-Abspaltung aus 2o gibt es theoretisch zwei Mög-
ichkeiten. Fragmentierung a sollte die zu den Isocyanaten
trukturisomeren Nitriloxide R^1-C≡N→O 18 liefern. Durch
R- und ^{1}H-NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsab-
aufs konnte dieser Weg ausgeschlossen werden. Tatsächlich
rhält man über die Fragmentierung b die Isocyanate 21.
ährend die SO_2-Abspaltung aus 2o nicht zu den Nitriloxiden
ührt, ist es umgekehrt möglich, durch SO_2-Addition an die
itriloxide 18 die 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o herzu-
tellen. Als Folgeprodukte entstehen wieder die Hydroxam-
äuren 16 und die Harnstoffderivate 17.



Im Gegensatz zur thermischen Isomerisierung[57-62] verläuft die mit SO_2 katalysierte Umlagerung der Nitriloxide unter milden Bedingungen. Daher treten die Furoxane 19, die bei der thermischen Umlagerung im allgemeinen die Hauptprodukte darstellen, nur in unbedeutendem Ausmaß auf.

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1. Allgemeines

Die UV-Spektren wurden in Cyclohexan (Uvasol Merck) am Gerät Cary 15 der Firma Varian aufgenommen. IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge oder in reiner Phase mit dem Spektrographen Perkin Elmer 21 gemessen. Zur Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren diente das Gerät A-6o der Firma Varian. Die Messungen erfolgten gegen TMS als internem Standard in $CDCl_3$. Die ^{13}C-Puls-Fourier-Transform-Spektren wurden an den Geräten WP 6o und HFX 9o der Firma Bruker gegen TMS als internem Standard bzw. $CDCl_3$ mit 77,18 ppm gemessen. Zur Spektrenakkumulierung diente das Time-Average-Gerät der Firma Fabritec. Die Fourier-Transformation wurde mit den Computern BNC-28 (Bruker) und B-NC-12 (Bruker-Nicolet) durchgeführt. Massenspektren wurden an den Geräten MS 9 der Firma AEI und 711 Varian MAT aufgenommen; direkter Einlaß, Temperatur der Ionenquelle: 7o-2oo°, Ionisierungsenergie: 7o eV.
Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen von Herrn Wurmstich ausgeführt. Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

8.2. Darstellung der 1,2,3-Thiadiazole und ihrer 1,1,3-Trioxide

Die 1,2,3-Thiadiazole 1a-c wurden nach Literaturangaben hergestellt (s. Tab. 2), 1d und e nach der modifizierten Hurd-Mori-Methode[21].

4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol 1a[21]:

^{1}H-NMR: δ = 8,62 (C_5-H); 8,17 - 7,38 (Phenyl-H)
^{13}C-NMR: δ = 162,6 (C-4), 136,6 (C-5); 127,8 - 13o,7 (Phenyl-C)
IR (in KBr): s. Tab.3

5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol 1b[19]:

^{1}H-NMR: δ = 8,82 (C_4-H); 7,72 - 7,35 (Phenyl-H)
^{13}C-NMR: δ = 144,o (C-4), 156,8 (C-5); 127,3 - 13o,3 (Phenyl-C)
IR (in KBr): s. Tab. 3

4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol 1c[21]:

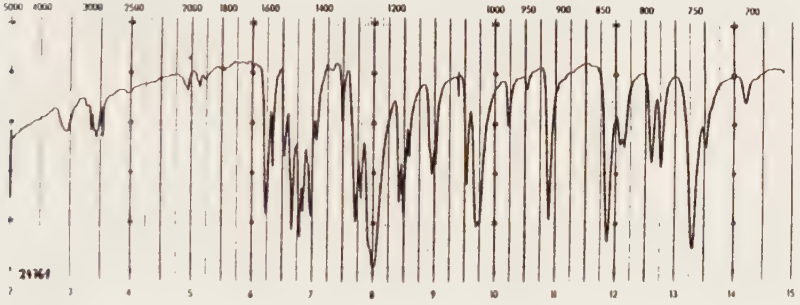
^{1}H-NMR: δ = 7,7 - 7,27 (Phenyl-H)
^{13}C-NMR: δ = 157,5 (C-4), 15o,9 (C-5); 127,9 - 131,o (Phenyl-C)
IR (in KBr): s. Tab. 3

4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-methoxyphenyl)-1,2,3-thiadiazol 1d:

M^+ = 298 Fp = 126° 89 %

^{1}H-NMR: δ = 7,6 - 6,85 (A_2B_2, ABCD, Phenyl-H)
3,85, 3,8o (S, OCH_3)

IR in KBr:



Analyse: Ber.: C 64,41 H 4,73 N 9,39 S 1o,75
C 64,84 H 4,89 N 8,61 S 1o,77

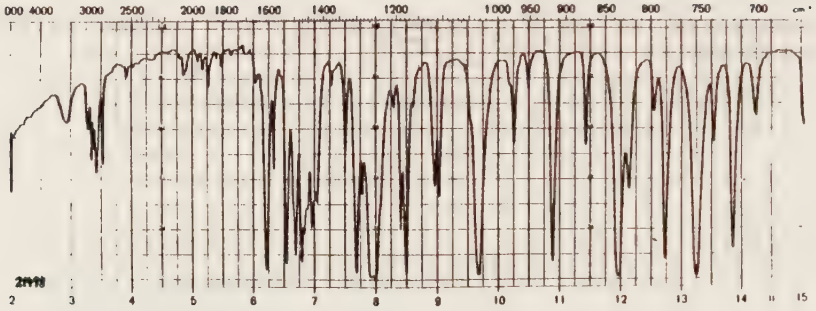
4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-tolyl)-1,2,3-thiadiazol 1e:

M^+ = 282 (s. Abb. 2 S. 23) Fp = 93-4° 94 %

^{1}H-NMR (in CCl_4): δ = 7,5 - 6,6 (A_2B_2, ABCD, Phenyl-H)
3,7 (S, OCH_3), 1,95 (S, CH_3)

^{13}C-NMR (in $(CD_3)_2CO$): δ = 158,8 (C-4), 148,8 (C-5)
114,9 - 161,1 (Phenyl-C)
55,5 (Q, OCH_3), 2o,o (Q,CH_3)

IR in KBr:



Analyse: Ber.: C 67,98 H 4,99 N 9,91 S 11,34

Gef.: C 67,75 H 5,o9 N 9,45 S 11,12

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4b-e:

o,o5 Mol 1,2,3-Thiadiazol 1 werden in 5oo ml Eisessig gelöst, 5o ml H_2O_2 (3o %) zugegeben und bei 7o° unter wiederholter H_2O_2-Zugabe solange erhitzt, bis (dünnschichtchromatographisch) ein maximaler Umsatz erfolgt ist. Die erkaltete Mischung wird mit der dreifachen Menge Wasser versetzt. Die ausgefallenen Produkte werden abgesaugt, gut getrocknet und an einer Kieselgel-Säule mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man die 1,1,3-Trioxide 4, anschließend nicht umgesetztes Ausgangsprodukt, hierauf die 1,3-Dioxide 3 und die 3-Oxide 2.

5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol-1,1,3-trioxid 4b[15]:

^{1}H-NMR: δ = 7,48 (C_4-H), 7,94 - 7,54 (Phenyl-H)

^{13}C-NMR: δ = 131,3 (C-4), 147,1 (C-5); 121,3 - 13o,4 (Phenyl-C)

IR (in KBr): s. Tab. 3

Analyse: Ber.: C 45,7o H 2,86 N 13,3o S 15,3o

Gef.: C 45,2o H 2,69 N 13,o2 S 15,24

4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol-1,1,3-trioxid 4c[24]:

^{1}H-NMR: δ = 7,65 - 7,3 (Phenyl-H)

^{13}C-NMR: δ = 138,7 (C-4), 144,2 (C-5); 122,3 - 133,o (Phenyl-C)

IR (in KBr): s. Tab. 3

Analyse: Ber.: C 59,oo H 3,52 N 9,8o S 11,2o

Gef.: C 6o,1o H 3,68 N 9,9o S 11,28

4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-methoxyphenyl)-1,2,3-thiadiazol-1,1,3-trioxid 4d:

M^+ = 346 (s. Abb. 4 S. 24) Fp = 139° 36 %

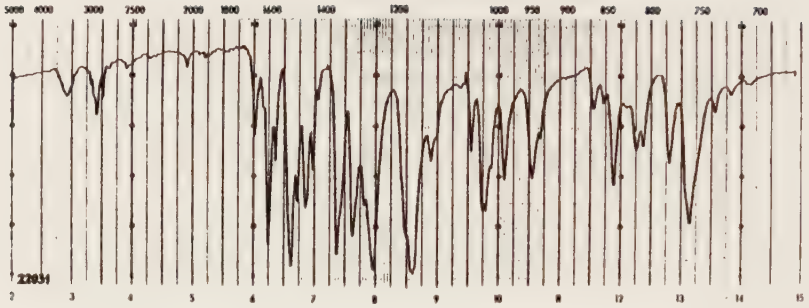
^{1}H-NMR: δ = 7,86 - 6,83 (A_2B_2, ABCD, Phenyl-H)

3,85, 3,8o (S, OCH_3)

Analyse: Ber.: C 55,48 H 4,o7 N 8,o9 S 9,26

Gef.: C 55,29 H 3,99 N 8,11 S 9,11

IR in KBr:



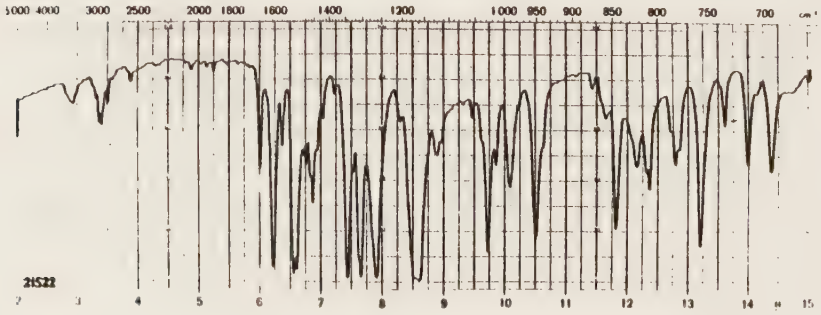
4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-tolyl)-1,2,3-thiadiazol-1,1,3-trioxid 4e:

M^+ = 330 (s. Abb. 3 S. 24) Fp = 138-9° 30 %

^{1}H-NMR: = 7,5 - 6,7 (A_2B_2, ABCD, Phenyl-H)
3,8 (S, OCH_3) 2,05 (S, CH_3)

^{13}C-NMR: = 136,8 (C-4), 148,0 (C-5); 114,9 - 163,2 (Phenyl-C)

IR in KBr:



Analyse: Ber.: C 58,17 H 4,27 N 8,52 S 9,72

Gef.: C 58,71 H 4,o8 N 8,61 S 9,9o

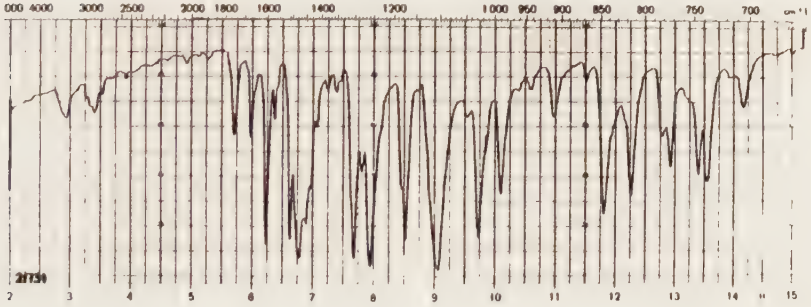
4-(p-Methoxyphenyl)-5-(o-tolyl)-1,2,3-thiadiazol-1,3-dioxid 3e:

M^+ = 314 (s. Abb. 5 S. 25) Fp = 164-5° (Zers.) 2 %

^{1}H-NMR: = 7,45 - 6,85 (Phenyl-H)

3,84 (S, OCH_3), 2,o7 (S, CH_3)

IR in KBr:



8.3. Oxidation des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols und des 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1,-dioxids

8.3.1. Oxidation des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols:

2 g (8,4 mMol) 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol 8[35,36] werden in 5o ml Eisessig gelöst, mit 5 ml H_2O_2 (3o %) versetzt und unter wiederholter H_2O_2-Zugabe bei 6o° 1 - 2 Tage erhitzt.

Zur erkalteten Mischung gibt man die doppelte Menge Wasser dazu, so daß sich ein Niederschlag bildet. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, gut getrocknet und an einer Kieselgel-Säule mit Benzol/Äther 1o : 1 als Elutionsmittel chromatographiert. Zuerst erhält man nicht umgesetztes Ausgangsprodukt und anschließend das 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol-3-oxid 9. (Ausbeute: 1,8 g (84 %))

Fp = 155-8° M^+ = 254 (s. Abb. 7 S. 28)

^{1}H-NMR: δ = 8,37 - 7,33 (Phenyl-H)

^{13}C-NMR: δ = 135,7 (C-2 / C-5), 128,1 - 131,2 (Phenyl-C)

IR in KBr: s. Abb. 6 S. 28)

Analyse:	Ber.:	C	66,12	H	3,96	N	11,o2	S 12,61
	Gef.:	C	66,29	H	3,93	N	1o,95	S 12,82

8.3.2. Oxidation des 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxids

2 g (7,4 mMol) 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid 1o[37] werden in 6o ml Eisessig gelöst, 5 ml H_2O_2 zugegeben und 1o Stunden bei 7o - 8o° erwärmt. Die erkaltete Mischung wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und gut getrocknet. Die Chromatographie an einer Kieselgel-Säule mit Benzol und Benzol/Äther steigender Polarität liefert als erste Fraktion das 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1,2,5-tretoxid 11. Als Nebenprodukt isoliert man anschließend wenig Benzil und zuletzt

nicht umgesetztes Ausgangsprodukt. (Ausbeute: 98o mg (42 %))

Fp = 132-4° $(M + 2)^+$ = 3o4 (s. Abb. 1o S. 31)

^{1}H-NMR: δ = 7,5 (Phenyl-H)

^{13}C-NMR: δ = 9o,o (C-3 / C-4); 126,o - 132, 3 (Phenyl-C)

IR in KBr: 1413 cm^{-1} N-O-Valenzschwingung (s. Abb. 9)

1313 / 12oo cm^{-1} SO_2-Valenzschwingungen

Analyse: Ber.: C 55,62 H 3,33 N 9,27 S 1o,61

Gef.: C 55,62 H 3,36 N 9,27 S 1o,76

Die Oxidation mit äquimolaren Mengen Peressigsäure oder m-Chlorperbenzoesäure führt nicht zum 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1,2-trioxid 12, sondern zu einem Gemisch des 1,1-Dioxids 1o und des 1,1,2,5-Tetroxids 11. Ebenfalls eine Mischung von 1o und 11 erhält man bei der Desoxigenierung von 11 mit Triphenylphosphin. Dazu löst man 11 in Chloroform und läßt bei o° C die äquimolare Menge Triphenylphosphin in Chloroform zutropfen. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird an einer Kieselgel-Säule mit Benzol und Benzol/Äther steigender Polarität chromatographiert.

8.4. Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4:

Allgemeine Vorschrift:

3 mMol 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxid 4b-e werden in 17o ml absolutem Benzol gelöst und unter Rühren bis zur fast vollständigen Umsetzung (dünnschichtchromatographisch) mit einer Hanovia-45o-Watt-Quecksilber-Mitteldrucklampe unter Verwen-

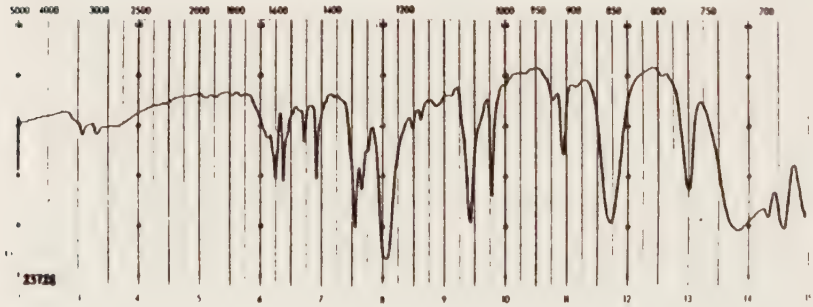
dung eines Pyrex-Filters belichtet. Zur Isolierung des 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxids 2oc-e wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum bei 2o° C abgezogen und der ölige Rückstand mit absolutem Petroläther (3o/5o) versetzt. Über Nacht bildet sich bei - 2o bis-25° C ein weißer Niederschlag, der anschließend in der Kälte abfiltriert wird.

5-Phenyl-1,3,2,4-dioxathiazol-2-oxid 2oc:

Fp = 35° 75 %

^{13}C-NMR: δ = 156,3 (C-5), 12o,2 - 132,1 (Phenyl-C)

IR in KBr:

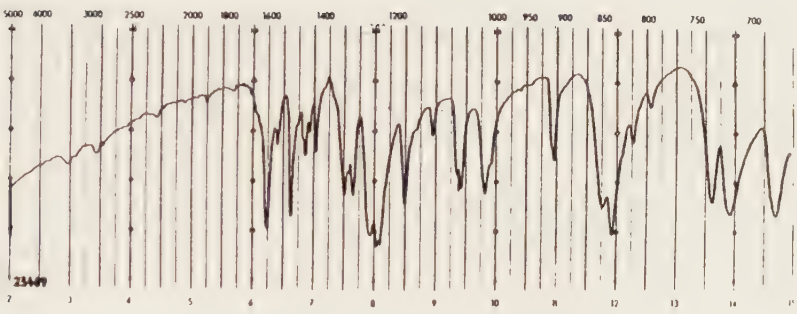


5-(p-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-dioxathiazol-2-oxid 2od,e:

Fp = 44° 65 %

^{13}C-NMR: δ = 157,6 (C-5), 112,9 - 163,6 (Phenyl-C)

IR in KBr:



Die Isolierung des 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxids 2ob gelingt nach dieser Methode nicht.

Das Nitril 13 wird aus der Photolyselösung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel isolert.

Benzonitril 13b,c: Sdp = 69°/1o Torr 8o bzw. 93 %

4-Methoxybenzonitril 13d: Sdp = 146°/2o Torr 45 %

2-Methylbenzonitril 13e: Sdp = 98 - 1oo°/23 Torr 5o %

Verzichtet man auf die Isolierung von 2o und behandelt das Photolysat mit 15 ml wasserhaltigem Methanol bei Raumtemperatur, so erhält man unter SO_2-Abspaltung die Hydroxamsäuren 16, die zum größtenteil ausfallen und abfiltriert werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand über eine Kieselgel-Säule mit Benzol/Äther-Gemischen steigender Polarität chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man die Diarylalkine 15,

anschließend die Nitrile 13 und zuletzt einen weiteren Anteil an Hydroxamsäuren 16 (vgl. Tab. 9).
Behandelt man das Photolysat 15 Min. mit kochendem Wasser, so entstehen aus 2o die Harnstoffe 17. Die Abtrennung der Nitrile 13 erfolgt analog zu oben.

Tabelle 9: Photolyseprodukte der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,3-trioxide 4b-e:

Verb.	15		13		16		17	
	Fp.	Ausb.	Sdp.	Ausb.	Fp.	Ausb.	Fp	Ausb.
4b	--	--	19o	8o	--	--	135	15
4c	62	7	19o	93	13o	85	238-9	75
4d	--	--	256	45	166	38	235-6	4o
4e	75	2	2o5	5o	166	4o	235-6	4o

8.5. Isomerisierung der Nitriloxide zu Isocyanaten

Die Nitriloxide 18 werden nach Literaturangaben aus den Oximen über die Hydroxamsäurechloride dargestellt:

Benzonitriloxid 18f[65]: wird in situ erzeugt und ohne Isolierung umgesetzt.

p-Chlorbenzonitriloxid 18g[66]: Fp = 82-3° 8o %

p-Methoxybenzonitriloxid 18h[39-41]: Fp = 69-7o° 63 %

p-Nitrobenzonitriloxid 18i[67]: Fp = 95° 9o %

8.5.1. Umsetzung der Nitriloxide mit Schwefeldioxid

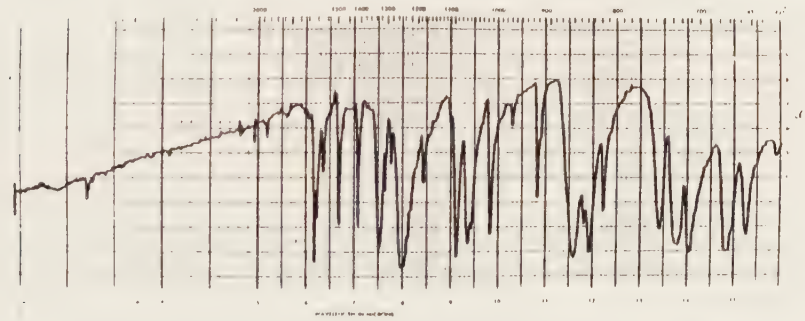
Man löst 1o mMol Nitriloxid 18 in 5o ml absolutem Benzol und leitet unter Rühren bei Raumtemperatur 3o Min. einen kräftigen SO_2-Strom ein. Nach Verdampfen des Lösungsmittels isoliert man die rohen 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o. Diese werden in Petroläther bei tiefen Temperaturen umkristalisiert.

5-Phenyl-1,3,2,4-dioxathiazol-2-oxid 2of[42]: Fp = 35° 87 %

5-(p-Chlorphenyl)-1,3,2,4-dioxathiazol-2-oxid 2og:

Fp = 8o-1° 9o %

IR in KBr:



5-(p-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-dioxathiazol-2-oxid 2oh[42]:

Fp = 45-7° 82 %

5-(p-Nitrophenyl)-1,3,2,4-dioxathiazol-2-oxid 2oi[42]:

Fp = 126-8° 95 %

8.5.2. Umsetzung der 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide mit wasserhaltigem Methanol

5 mMol 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxid 2o werden in 2o ml Benzol gelöst, mit 5 ml eines (9:1)-Gemisches aus Methanol/Wasser versetzt und 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel isoliert man die Hydroxamsäuren 16.

Benzhydroxamsäure 16f[68]: Fp = 131-2° (Zers.) 95 %

p-Chlorbenzhydroxamsäure 16g[68]: Fp = 179-8o° (Zers.) 98 %

p-Methoxybenzhydroxamsäure 16h[68]: Fp = 163° (Zers.) 98 %

p-Nitrobenzhydroxamsäure 16i[69]: Fp = 176-7° (Zers.) 98 %

8.5.3. Umsetzung der 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide 2o mit Wasser in der Hitze

5 ml 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxid 2o werden in 2o ml Benzol gelöst, zum Sieden erhitzt und 2,5 ml Wasser zugegeben. Anschließend läßt man 15 Min. am Rückfluß kochen. Nach Entfernen der Lösungsmittel erhält man die Harnstoffe 17.

N,N'-Diphenylharnstoff 17f[7o]: Fp = 238-9° 78 %

N,N'-bis-(p-Chlorphenyl)-harnstoff 17g[71]: Fp = 31o° 84 %

N,N'-bis-(p-Methoxyphenyl)-harnstoff 17h[72]: Fp = 235-6° 98 %

N,N'-bis-(p-Nitrophenyl)-harnstoff 17i: Fp = 312° 98 %

9. LITERATUR

1 J. Meisenheimer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1848 (1926)

2 A.R. Katritzky und J.M. Lagowski, Chemistry of Heterocycl. N-Oxides, Academic Press London and New York 1971

3 A.J. Hubert und G. Anthoine, Bull. Soc. Chim. Belges 78, 553 (1969)

4 H.P. Braun, K.-P. Zeller und H. Meier, Chem. Ztg. 97, 567 (1973)

5 M.P. Servé, W.A. Feld, P.G. Seybold und R.N. Steppel J. Heterocycl. Chem. 12, 811 (1975)

6a) W.R. Dolbier Jr. und W.M. Williams, Chem. Commun. 1970, 289

b) W.M. Willaims und W.R. Dolbier, J. Am. Chem. Soc. 94, 3955 (1972)

7 S.S. Hecht und F.D. Greene, J. Am. Chem. Soc. 89, 6761 (1967)

8 G.G. Spence, E.C. Taylor und O. Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970)

9 S.S. Hecht und F.D. Greene, J. Org. Chem. 35, 2482 (1970)

0 H. Mauser, G. Gauglitz und F. Stier, Liebigs Ann. Chem. 739, 84 (1970)

1 D.R. Eckroth und H.R. Squire, Chem. Commun. 1969, 312

2 G. Calzaferri, R. Gleiter und K.H. Knauer, Angew. Chem. Int. Ed. 13, 86 (1974)

13 A. Holm, L. Carlsen, S.-O. Lawesson und H. Kolind-Andersen, Tetrahedron 31, 1783 (1975)

14a) G. Wittig und R.W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962)

b) R.W. Hoffmann, W. Sieber und G. Guhn, Chem. Ber. 98, 347o (1965)

15 H.P. Braun, Dissertation Universität Tübingen 1974

16 W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 641, 4 (1958)

17 K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 766, 32 (1972)

18 H.v. Pechmann und A. Nold, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 2588 (1896)

19 U. Schmidt, E. Heymann und K. Kabitzke, Chem. Ber. 96, 1478 (1963)

2o L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (19o2); 333, 1 (19o4)

21 C.D. Hurd und R.J. Mori, J. Am. Chem. Soc. 77, 5359 (1955)

22 P. Jacobson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 31o4 (1888)

23 Y. Ogata und Y. Sawaki, J. Am. Chem. Soc. 95, 4692 (1973)

24 H.P. Braun, K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Tetrahedron 28, 5655 (1972)

25 R. Zahradnitz und J. Koutecky, Coll. Czech. 26, 156 (1961)

26 W. Winter, U. Plücken und H. Meier, Z. Naturforsch. 1977 im Druck

27 H.P. Braun, K.-P. Zeller und H. Meier, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1257

28 K.-P. Zeller, Diplomarbeit Universität Tübingen 197o

29 W.J. Bailey und E.W. Cummins, J. Am. Chem. Soc. 76, 1932 (1954)

30 M. Prochazka, Coll. Czech. 30, 1158 (1965)

32 U. Plücken, Dissertation in Vorbereitung

33 Pretsch, Clerc, Seibl und Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, S. C 120, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1976

34 K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Org. Mass. Spectr. 5, 373 (1971) und Tetrahedron 28, 1353 (1972)

35 Ciba Ltd., Chem. Abs. 57, 13767 d (1962) und Brit. 899842 (1962)

36 A.E. Siegrist, E. Maeder, M. Duennenberger und P. Liechi, Chem. Abs. 68, 69002 y (1968) und Swiss 462848 (1967)

37 J.B. Wright, Chem. Abs. 60, 5512 d (1964) und J. Org. Chem. 29, 1905 (1964) und US 3115496 (1963)

38 C.R. Kimey, E.W. Smith, B.L. Wooley und A.R. Willey, J. Am. Chem. Soc. 55, 3418 (1933)

39 R.H. Wiley und B.J. Wakefield, J. Org. Chem. 25, 546 (1960) und dort zit. Literatur

40 A. Dondoni, A. Mangini und S. Ghersetti, Tetrahedron Letters 1966, 4789

41 G. Barbaro, A. Battaglia und A. Dondoni, J. Chem. Soc B 1970, 588

42 J. Sauer und K.K. Mayer, Tetrahedron Letters 1968, 319 und E. Eibler und J. Sauer, ibid. 1974, 2565

43 vgl.: F.W. Wehrli, J.W.de Haan, A.I.M. Keulemanns, O. Exner und W. Simon, Helv. Chim. Acta 52, 103 (1969)

44 vgl.: H.O. Kalinowski und H. Kessler, Org. Magn. Reson. 6, 3o5 (1974)

45 M. Kojima und M. Maeda, Tetrahedron Letters 1969, 2379

46a) E.F. Ullman und B. Singh, J. Am. Chem. Soc. 88, 1844 (1966) und ibid. 89, 6911 (1967)

b) D.W. Kurtz und H. Schechter, Chem. Commun. 1966, 689

c) H. Goth, A.R. Gagneux, C.H. Eugster und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 5o, 137 (1967)

47 H. Goth und H. Schmid, Chimia 2o, 148 (1966)

48a) E.E.van Tamelen und T.H. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 9o, 3894 (1968)

b) H. Hiraoka und R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 9o, 272o (1968)

49 B. Singh, A. Zweig und J.B. Gallivan, J. Am. Chem. Soc. 94, 1199 (1972)

5oa) P. Beak, J.L. Miesel und W.R. Messer, Tetrahedron Letters 1967, 5315

b) P. Beak und W.R. Messer, Tetrahedron 25, 3287 (1969)

51a) H. Tiefenthaler, W. Dörschelen, H. Goth und H. Schmid, Tetrahedron Letters 1964, 2999

b) H. Goth, H. Tiefenthaler und W. Dörscheln, Chimia 19, 596 (1965)

52 G. Vernin, C. Riou, H.J.M. Dou, L. Boucasse, L. Metzger und G. Loridan, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 1743

53 H. Wynberg, R.M. Kellog, H.van Driel und G.E. Beekhuis, J. Am. Chem. Soc. 89, 35o1 (1967) und dort zit. Literatur

C. Riou, J.C. Poite, G. Vernin und J. Metzger, Tetrahedron 30, 879 (1974) und dort zit. Literatur

H. Wynberg, R.M. Kellog, H.van Driel und G.E. Beekhuis J. Am. Chem. Soc. 88, 5047 (1966)

H. Wynberg und H.van Driel, Chem. Commun. 1966, 204

G. Gabriel und M. Hoppe, Ber. Dtsch Chem. Ges. 19, 1145 (1886)

H. Wieland, Ber. Dtsch.Chem. Ges. 42, 803, 4207 (1909)

C. Grundmann, P. Kochs und J.R. Boal, Liebigs Ann. Chem. 761, 162 (1972)

C. Grundmann und P. Kochs, Angew. Chem. 82, 637 (1970)

C. Grundmann und J.M. Dean, Angew. Chem. 76, 682 (1964) und J. Org. Chem. 30, 2809 (1965); 32, 2308 (1967)

C. Grundmann und S.K. Datta, J. Org. Chem. 34, 2016 (1969)

E.M. Burk und D.D. Carlos, J. Heterocycl. Chem. 7, 177 (1970)

I.L. Knunyants, E.G. Bykhovskaya und V.N. Frosin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 127, 337 (1959) und H. Boeshagen DBP 1157231 (1963)

R. Rajagopalan, B.G. Advani und C.N. Talaty, Org. Syntheses Coll. Vol. V, 504 (1973)

R. Huisgen und W. Mack, Tetrahedron Letters 1961, 583

F. Eloy und R. Leaners, Bull. Soc. Chim. Belges 74, 129 (1965)

W.B. Renfrow und C.R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 59, 2312 (1937)

69 A. Werner und W. Skiba, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32, 1665 (1899)

7o A. Sonn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 244o (1914)

71 F.D. Chattaway und K.J.P. Orton, Ber. Dtsch Chem. Ges. 34, 1o75 (19o1)

72 F. Pieschel, Liebigs Ann. Chem. 175, 312 (1875)

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

M. Baumann, E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, F. Gönnen-
wein, G. Greiner, G. Häfelinger, R. Hamm, V. Hoffmann,
. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, H. Krüger, D. Krug,
. Kunze, E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier,
. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Opitz, G. Pause-
ang, Pracht, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, W. Schwei-
er, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Straub,
. Stumpp, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil, K.-P. Zeller

Lebenslauf

Am 22. Mai 1948 wurde ich als viertes Kind der Eheleute Josef und Elisabeth Trickes geb. Rüsch in Lörrach geboren. Nach vierjähriger Grundschulausbildung in der Fridolin-Schule zu Lörrach-Stetten besuchte ich das Hebel-Gymnasium in Lörrach, wo ich am 21. Juni 1968 meine Reifeprüfung ablegte. Am 1. Juli 1968 wurde ich zur Bundeswehr eingezogen. Aufgrund meiner vorzeitigen Entlassung auf den 1. November 1969 konnte ich zum Wintersemester 1969/70 an der Universität Tübingen mein Chemiestudium beginnen. Am 5. April 1972 bestand ich die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im Oktober 1974 den mündlichen Teil des Hauptdiplomexamens. Anschließend fertigte ich unter der Betreuung von Prof. Dr. Herbert Meier am Organischen Institut der Universität Tübingen meine Diplomarbeit über "Photochemie der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,2-trioxide" und seit September 1975 die vorliegende Arbeit an.
Seit dem 14. November 1975 bin ich mit Brunhilde Baumann verheiratet.